

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-313254

(43)Date of publication of application : 09.11.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

(21)Application number : 2001-113914

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 05.12.1996

(72)Inventor : YANASHIMA KATSUNORI

IKEDA MASAO

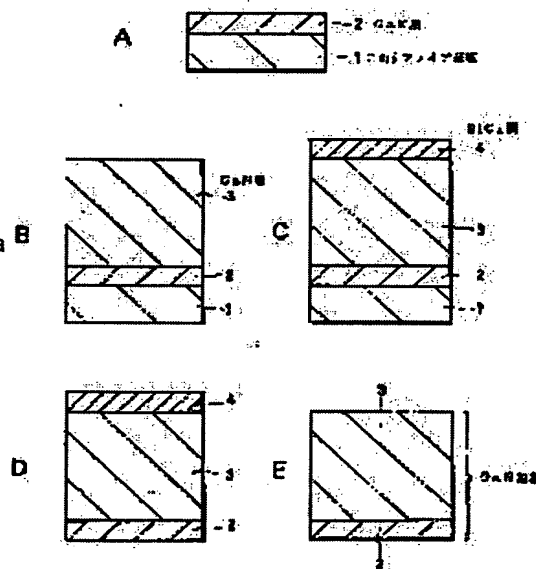
TOMIOKA SATOSHI

(54) METHOD FOR GROWING NITRIDE BASED III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for growing a nitride based III-V compound semiconductor layer which can produce a nitride based III-V compound semiconductor substrate having good crystallinity and no surface roughness nor crack with high productivity.

SOLUTION: A thin GaN layer 2 is grown rate of 4 $\mu\text{m/h}$ or less on a c-face sapphire substrate 1 by MOCVD or MBE, and then a sufficiently thick GaN layer 3 is grown on the GaN layer 2 at a rate higher than 4 $\mu\text{m/h}$ but not higher than 200 $\mu\text{m/h}$ by hydride VPE. Subsequently, the c-face sapphire substrate 1 is removed by etching or lapping to obtain a GaN substrate comprising the GaN layers 2, 3. Finally, the surface of the GaN layer 2 or 3 being used as a growth surface is etched or polished to bring about a high quality surface state.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

abandonment

[Date of final disposal for application]

16.11.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The process which grows up the 1st Bw Alx Gay Inz N layer (however, $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $w+x+y+z=1$) with the 1st predetermined growth rate by the 1st vapor growth on a substrate, On the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 1st, by the 2nd vapor growth with the 2nd larger predetermined growth rate than the predetermined growth rate of the above 1st The 2nd Bw Alx GayInz N layer The growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer characterized by having the process into which ($0 \leq w \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $w+x+y+z=1$) are grown up. [however,]

[Claim 2] It is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by for the predetermined growth rate of the above 1st being 4 or less micrometer/h, and for the 2nd growth rate of the above being larger than 4 micrometer/h, and being 200 or less micrometer/h.

[Claim 3] It is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 which the 1st vapor growth of the above is an organic metal chemical-vapor-deposition method, and is characterized by the 2nd vapor growth of the above being a hydride vapor phase epitaxy method.

[Claim 4] The 1st vapor growth of the above and the 2nd vapor growth of the above are the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by being an organic metal chemical-vapor-deposition method, respectively.

[Claim 5] It is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 which the 1st vapor growth of the above is a molecular beam epitaxy method, and is characterized by the 2nd vapor growth of the above being a hydride vapor phase epitaxy method.

[Claim 6] It is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 which the 1st vapor growth of the above is a molecular beam epitaxy method, and is characterized by the 2nd vapor growth of the above being an organic metal chemical-vapor-deposition method.

[Claim 7] The thickness of the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 1st is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by being 0.3-10 micrometers.

[Claim 8] The thickness of the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 1st is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by being 1-5 micrometers.

[Claim 9] The Bw Alx Gay Inz N layer of the above 1st and the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd are the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by including at least a kind of element chosen from the group which consists of C, Si, germanium and Sn which are n mold and are IV group element as an n mold impurity, and S, Se and Te which are VI group element.

[Claim 10] The Bw Alx Gay Inz N layer of the above 1st and the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd are the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by including at least a kind of element chosen from the group which consists of C, Si, germanium and Sn which are p mold and are IV group element as a p mold impurity, and Be, Mg, calcium, Zn and Cd which are II group element.

[Claim 11] The raw material of the above-mentioned n mold impurity is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 9 characterized by being a simple substance, an organic compound, or a hydride.

[Claim 12] The raw material of the above-mentioned p mold impurity is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 10 characterized by being a simple substance, an organic compound, or a hydride.

[Claim 13] The growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by using the organometallic compound which contains a simple substance or the above-mentioned III group element as a raw material of B, aluminum, Ga, and In which are an III group element.

[Claim 14] The above-mentioned substrate is the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by being silicon on sapphire, a silicon carbide substrate, or a magnesium aluminum spinel substrate.

[Claim 15] The growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by the thickness of the above-mentioned substrate at the time of growing up the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd at least being below the thickness of the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd.

[Claim 16] The growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by the thickness of the above-mentioned substrate at the time of growing up the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd at least being 400 micrometers or less.

[Claim 17] The growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1

characterized by the thickness of the above-mentioned substrate at the time of growing up the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd at least being 200 micrometers or less.

[Claim 18] The Bw Alx Gay InzN layer of the above 1st and the Bw Alx Gay Inz N layer of the above 2nd are the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer according to claim 1 characterized by being a GaN layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention is applied to manufacture of the semiconductor device using a nitride system group III-V semiconductor, for example, the substrate for semiconductor laser, about the growth approach of a nitride system group-III-V-semiconductor layer, and is suitable.

[0002]

[Description of the Prior Art] The demand of development of the green and blue of short wavelength, or the semiconductor laser of ultraviolet-rays luminescence is increasing from the demand of the densification of the record over recent years, for example, an optical disk, and a magneto-optic disk, and playback, and high-resolution-izing.

[0003] It is known that the nitride system group III-V semiconductor represented by GaN, AlGaIn, GaInN, etc. is suitable as an ingredient used for manufacture of the semi-conductor light emitting device in which luminescence with such short wavelength is possible (for example, Jpn.J.Appl.Phys.30(1991) L1998).

[0004] growth of a former and nitride system group-III-V-semiconductor layer -- organic metal chemical vapor deposition (MOCVD) -- law and molecular beam epitaxy (MBE) -- it is carried out by law. In this case, as a growth substrate, the sapphire (aluminum 2O3) substrate or the silicon carbide (SiC) substrate is mainly used.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer on above-mentioned silicon on sapphire or a silicon carbide substrate, there is a problem of a defect being generated by the difference in the lattice constant between them or a coefficient of thermal expansion, or a crack occurring by it. Moreover, when growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer into a multilayer on these silicon on sapphire or a silicon carbide substrate, for example, manufacturing semiconductor laser, there is a problem that it is difficult to form the resonator end face by cleavage.

[0006] These problems are solvable if a nitride system group-III-V-semiconductor substrate can be obtained. That is, when growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer on a nitride system group-III-V-semiconductor substrate, and those lattice constants and coefficients of thermal expansion are in agreement, there is no problem of a defect being generated or a crack occurring. Moreover, when manufacturing semiconductor laser, for example, the resonator end face can be formed by cleavage. and these advantages -- in addition, the advantage that an electrode can be formed in the rear face of a substrate is put together, and it becomes possible to manufacture a highly reliable semiconductor device, for example, semiconductor laser, by the high yield.

[0007] However, in order to manufacture a nitride system group-III-V-semiconductor substrate, the approach generally used for manufacture of Si substrate, a GaAs substrate, etc. cannot be used according to the vapor pressure of nitrogen being high.

[0008] as the growth approach of GaN -- MOCVD -- law and MBE -- law -- the hydride vapor phase epitaxy (VPE) which uses a hydride (hydride) for except as a raw material -- law is known. According to this hydride VPE method, since the GaN layer of the thickness of a number - 100 micrometers of numbers can be grown up in 1 hour, it is considered one of the effective approaches which manufactures a GaN substrate. manufacture of this GaN substrate -- being related -- a former, silicon-on-sapphire, GaAs substrate, etc. top -- Hydride VPE -- there is a report into which the GaN layer was grown up by law. However, since the GaN substrate obtained by this approach had crystallinity and a bad surface state or grew at right angles [a GaN layer] to a substrate, and aslant, its quality was inadequate for using as a substrate.

[0009] Therefore, the purpose of this invention is to offer the growth approach of a nitride system group-III-V-semiconductor layer that there is neither a surface dry area nor a crack, and crystallinity can also manufacture a good good nitride system group-III-V-semiconductor substrate for high productivity.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention person inquired wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained. Consequently, in order for there to be neither a surface dry area nor a crack and for crystallinity to also manufacture a good good nitride system group-III-V-semiconductor substrate for high productivity First, on the silicon on sapphire generally used for growth of a nitride system group III-V semiconductor After growing up thinly a nitride system group-III-V-semiconductor layer with the small growth rate which is extent which can suppress generating of a surface dry area or a crack, The conclusion that it is effective growing up thickly a nitride system group-III-V-semiconductor layer with a large growth rate by moreover is reached, and it came to think out this invention.

[0011] In order to attain the above-mentioned purpose, namely, the growth approach of the nitride system group-III-V-semiconductor layer by this invention The process which grows up the 1st Bw Alx Gay Inz N layer (however, 0<=w<=1,

$0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, w+x+y+z=1$) with the 1st predetermined growth rate by the 1st vapor growth on a substrate. On the 1st Bw Alx Gay Inz N layer, with the 2nd larger growth rate than the 1st predetermined growth rate by the 2nd vapor growth The 2nd Bw Alx Gay Inz N layer It is characterized by having the process into which ($0 \leq w \leq 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, w+x+y+z=1$) are grown up. [however,]

[0012] Here, from a viewpoint to which there is neither a surface dry area nor a crack, and crystallinity also makes [good] good the 1st Bw Alx Gay Inz N layer and the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer, suitably, the 1st predetermined growth rate is made into 4 or less micrometer/h, and the 2nd predetermined growth rate is made into 200 or less micrometer/h more greatly than 4 micrometer/h.

[0013] In this invention, as the 1st vapor growth, an organic metal chemical-vapor-deposition method, a molecular beam epitaxy method, etc. are used, and a hydride vapor phase epitaxy method, an organic metal chemical-vapor-deposition method, etc. are used as the 2nd vapor growth. If the example of the combination of the 1st vapor growth and the 2nd vapor growth is given When the 1st vapor growth is an organic metal chemical-vapor-deposition method and the 2nd vapor growth is a hydride vapor phase epitaxy method, When the 1st vapor growth and 2nd vapor growth are an organic metal chemical-vapor-deposition method, respectively, When the 1st vapor growth is a molecular beam epitaxy method and the 2nd vapor growth is a hydride vapor phase epitaxy method, it is the case where the 1st vapor growth is a molecular beam epitaxy method, and the 2nd vapor growth is an organic metal chemical-vapor-deposition method etc.

[0014] In this invention, the thickness of the 1st Bw Alx Gay Inz N layer does not have generating of a surface dry area or a crack suitably, good crystallinity is also acquired, and it is chosen as the thickness growth moreover does not take time amount. The thickness of this 1st Bw Alx Gay Inz N layer is specifically 0.3-10 micrometers, and is 3^{**2} micrometers or 1-5 micrometers suitably.

[0015] In this invention, the 1st Bw Alx Gay Inz N layer and the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer may be used as n mold or p mold if needed. As an n mold impurity, in this case, typically A kind of element chosen from the group which consists of C, Si, germanium and Sn which are IV group element, and S, Se and Te which are VI group element is used at least. As a p mold impurity A kind of element chosen from the group which consists of C, Si, germanium and Sn which are IV group element, and Be, Mg, calcium, Zn and Cd which are II group element typically is used at least. As a raw material of these n mold impurities and p mold impurity, any of a simple substance, an organic compound, or a hydride may be used.

[0016] In this invention, any of the organometallic compound containing simple substances or these III group elements may be used as a raw material of B, aluminum, Ga, and In which are an III group element.

[0017] In this invention, HCl, HF, HBr, HI, etc. can be especially used as hydride gas in a hydride vapor phase epitaxy method.

[0018] Moreover, as an N raw material in the case of growing up the 1st Bw Alx Gay Inz N layer or the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer by this hydride vapor phase epitaxy method, the raw material of the hydrazine system expressed with the general formulas N_2R_4 (however, R H or an alkyl group), such as a hydrazine besides ammonia, dimethylhydrazine, and monomethylhydrazine, an organic amine, etc. can be used. When the example of an organic amine is given, among these as a primary amine There are propylamine, isopropylamine, a butylamine, an isobutyl amine, a tertiary butylamine, the second butylamine, etc. as a secondary amine There are a dipropyl amine, diisopropylamine, dibutyl amine, diisobutylamine, a di-tertiary-butyl amine, the second butylamine, etc. as a tertiary amine Tripropylamine, a triisopropyl amine, tributylamine, A TORIISO butylamine, a TORITASHA rib chill amine, the second butylamine of Tori, There are a triaryl amine, triethylamine, diisopropyl monomethylamine, dipropyl monomethylamine, dibutyl monomethylamine, diisobutyl monomethylamine, second butyl monomethylamine of JI, di-tertiary-butyl monomethylamine, etc.

[0019] In this invention, in case the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer is grown up That a defect is generated by this 2nd Bw Alx Gay Inz N layer by the difference in the coefficient of thermal expansion between this 2nd Bw Alx Gay Inz N layer and substrate, or a crack occurs in order to prevent Suitably, thickness of the substrate at the time of growing up the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer at least is made below into the thickness of this 2nd Bw Alx Gay Inz N layer. What is necessary is just to specifically make that thickness below into the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer thickness by etching or wrapping this substrate from that rear-face side, before growing up the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer, after growing up the 1st Bw Alx Gay Inz N layer when using a substrate thicker than the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer. Or the substrate of the thickness below the thickness of the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer may be used from the beginning. Typically, 400 micrometers or less of thickness of the substrate at the time of growing up the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer at least are suitably set to 200 micrometers or less, for example.

[0020] In this invention, in order to obtain the substrate which consists only of a nitride system group III-V semiconductor, after growing up the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer, a substrate is removed by etching or wrapping a substrate. In order to prevent that damage arises on the front face of the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer, or contamination arises at this time, before removing a substrate, the front face of the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer is suitably covered by the protective coat.

[0021] In this invention, a good surface state is acquired for the front face of the 1st Bw Alx Gay Inz N layer or the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer polishing or by etching. Here, whether it etches depends [polishing or] which front face of the 1st Bw Alx Gay Inz N layer or the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer on whether the nitride system group-III-V-semiconductor layer for semiconductor devices is grown up into which front face.

[0022] In this invention, silicon on sapphire, a silicon carbide substrate, or a magnesium aluminum spinel substrate is used as a substrate.

[0023] According to this invention constituted as mentioned above, by the 1st vapor growth on a substrate The 1st predetermined growth rate, By trying growing up the 1st Bw Alx Gay Inz N layer (however, $0 \leq w \leq 1, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, w+x+y+z=1$) with the growth rate of 4 or less micrometer/h suitably This 1st Bw Alx Gay Inz N

layer has neither a surface dry area nor a crack, and can also make [good] crystallinity good. On this 1st Bw Alx Gay Inz N layer, by the 2nd vapor growth And the 2nd larger predetermined growth rate than the 1st predetermined growth rate, With the growth rate of 200 or less micrometer/h, suitably more greatly than 4 micrometer/h The 2nd Bw Alx Gay Inz N layer By trying growing up ($0 \leq w \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $w+x+y+z=1$) [however,] Neither a surface dry area nor a crack is like the 1st Bw Alx Gay Inz N layer, and crystallinity can also grow up the 2nd good good Bw Alx Gay Inz N layer into sufficient thickness for a short time. Furthermore, a Bw Alx Gay Inz N substrate and a concrete target can manufacture for example, a GaN substrate etc. for high productivity by removing after this the substrate used for growth of these 1st Bw Alx Gay Inz N layer and the 2nd Bw Alx Gay Inz N layer.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the operation gestalt of this invention.

[0025] First, the manufacture approach of the GaN substrate by the 1st operation gestalt of this invention is explained.

[0026] Drawing 1 is the sectional view showing the manufacture approach of the GaN substrate by this 1st operation gestalt in order of a process.

[0027] It is H₂ as carrier gas within the reaction as shown in drawing 1 R>1A, after putting in first the c-th page silicon on sapphire 1 whose thickness is 450nm in this 1st operation gestalt within [of the MOCVD system which carried out the illustration abbreviation] a reaction. N₂ Thermal cleaning of the front face of that c-th page silicon on sapphire 1 is carried out by performing heat treatment for mixed gas for 20 minutes with a sink, for example, 1050 degrees C. Next, after lowering substrate temperature to 510 degrees C, the trimethylgallium (TMG) and Ga (CH₃)₃ as the ammonia (NH₃) and Ga raw material as an N raw material is supplied within a reaction, and a GaN buffer layer (not shown) is grown up on c-th page silicon on sapphire 1. Next, the supply of TMG to a reaction within the pipe one is suspended, and it is NH₃. After supply raises growth temperature to about 1000 degrees C, continuing as it is, it supplies TMG within a reaction again and grows up the GaN layer 2 with the growth rate of 4 or less micrometer/h. Thickness of this GaN layer 2 is set to 3 micrometers. Thus, generating of a surface dry area, a crack, etc. is suppressed and the GaN layer 2 which grew with the growth rate of 4 or less micrometer/h by the MOCVD method is a good thing which also has good crystallinity.

[0028] Following on growth of the GaN layer 2, S film (not shown) is grown up on the GaN layer 2 in a reaction within the pipe one by using diethyl sulfur (DES and S (C two H₅)₂) as a raw material, and it is a wrap about the front face of this GaN layer 2. Then, c-th page silicon on sapphire 1 is taken out from a coil. The reason for covering the front face of the GaN layer 2 by S film here, before taking out c-th page silicon on sapphire 1 from a coil in this way If c-th page silicon on sapphire 1 is taken out from a coil after the front face of the GaN layer 2 has been exposed, and it exposes to atmospheric air the front face of the GaN layer 2 pollutes -- having -- after -- this GaN layer 2 top -- Hydride VPE -- since there is a possibility of doing a bad influence in case a GaN layer is grown up by law, it is for preventing this. [0029] next, the thing for which c-th page silicon on sapphire 1 is wrapped from that rear-face side -- the thickness of this c-th page silicon on sapphire 1 -- the following process -- Hydride VPE -- it carries out to below the thickness of the GaN layer grown up by law. This is for preventing that a defect is generated by this GaN layer or a crack occurs by the difference in the coefficient of thermal expansion between c-th page silicon on sapphire 1 and this GaN layer. then, it is shown in drawing 1 B -- as -- the GaN layer 2 top on c-th page silicon on sapphire 1 -- Hydride VPE -- the GaN layer 3 of sufficient thickness (for example, 200 micrometers) is grown homoepitaxially by law.

[0030] Specifically, growth of this GaN layer 3 is performed as follows using the hydride VPE equipment shown in drawing 2 R> 2. That is, the c-th page silicon on sapphire 1 into which the GaN layer 2 was grown up is placed on the susceptor 12 installed in the coil 11 made from the quartz glass of the hydride VPE equipment shown in drawing 2. It is separated into the part of two upper and lower sides by the diaphragm 13, and the upper part of a coil 11 places the boat 15 which put in Ga14 which is the raw material of a simple substance on the diaphragm 13 in the part of the top. While supplying HCl gas to the part of the diaphragm 13 top of a coil 11 with which this boat 15 was placed through piping 16, piping 17 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. Moreover, piping 18 is minded [of the diaphragm 13 bottom of a coil 11], and it is NH₃. While supplying gas, piping 19 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. Here, at the heater 20 installed outside, the coil 11 is heated so that a necessary temperature gradient may be attached to the longitudinal direction. Signs 21-24 show the massflow controller for the control of flow of gas.

[0031] In advance of growth of the GaN layer 3, first, by heating c-th page silicon on sapphire 1 to growth temperature in a coil 11, S film of the front face of the GaN layer 2 is evaporated, and it removes. In order to prevent that N is desorbed from the GaN layer 2 at the time of this heating at this time, in a coil 11, it is NH₃. Gas is passed.

[0032] Thus, it is N₂ as HCl gas and carrier gas to the part of the diaphragm 13 top of the coil 11 after removing S film. While supplying gas, it is NH₃ to the part of the diaphragm 13 bottom of a coil 11. N₂ as gas and carrier gas Gas is supplied. NH₃ which GaCl was generated by the reaction of HCl and Ga14 in the part of the diaphragm 13 top of a coil 11, and was supplied to the part of the diaphragm 13 bottom of this GaCl and a coil 11 at this time By joining in the upper part of a susceptor 12, the GaN layer 3 grows on the GaN layer 2 on c-th page silicon on sapphire 1. More greatly than 4 micrometer/h, within the limits of 200 or less micrometer/h, the growth rate of this GaN layer 3 is chosen as greatly as possible, as long as there is no other trouble. When an example of the typical growth conditions at this time is given, a HCl flow rate is 20micromol/min and NH₃. A flow rate is 1SLM and N₂. The temperature of the part of the c-th page silicon on sapphire 1 by which the temperature of the near [Ga14] in 0.5SLM(s) and a boat 15 was placed for the flow rate on 800 degrees C and a susceptor 12 is 980 degrees C. In addition, finally the gas supplied in the coil 11 is sent to damage elimination equipment, and damage elimination processing is performed.

[0033] Next, after taking out the c-th page silicon on sapphire 1 to which carried out in this way and the GaN layer 3 grew up to be from a coil 11, as it is shown in drawing 1 C, it is SiO₂ on the GaN layer 3 by the CVD method. The film

4 is formed and it is a wrap about the front face of this GaN layer 3.

[0034] Next, as shown in drawing 1 D, etching removal of the c-th page silicon on sapphire 1 is carried out for example, by the wet etching method. This wet etching is H₃ PO₄-H₂ SO₄. It carries out at 285 degrees C using the etching reagent (H₃ PO₄ : for example, H₂ SO₄ = 1:1) of a system. Furthermore, it is SiO₂ by the wet etching method, for example, using the etching reagent of HF system. Etching removal of the film 4 is carried out.

[0035] Then, in using the front face of the GaN layer 3 as a growth front face and using the front face of the GaN layer 2 for the front face of this GaN layer 3 as a growth front face again, while carrying out flattening of the front face of this GaN layer 2 by performing etching or polishing using a gas-phase-etching method, a liquid phase chemical etching method, the mechanical chemistry polishing method, etc., it considers as a good surface state.

[0036] by the above, it is shown in drawing 1 E -- as -- MOCVD -- the thin GaN layer 2 which grew by law, and a it top -- Hydride VPE -- the GaN substrate of the single crystal which consists of a GaN layer 3 thick enough which grew by law is manufactured.

[0037] as mentioned above -- according to this 1st operation gestalt -- the c-th page silicon-on-sapphire 1 top -- MOCVD -- by growing up the thin GaN layer 2 with the growth rate of 4 or less micrometer/h by law, generating of the surface dry area of the GaN layer 2 or a crack is suppressed, and crystallinity can also be made good. and this good GaN layer 2 top -- Hydride VPE -- more greatly than 4 micrometer/h, with the growth rate of 200 or less micrometer/h, by growing up the GaN layer 3 thick enough used as the principal part of a substrate, generating of the surface dry area of this GaN layer 3 or a crack can be suppressed, and crystallinity can also be made good by law. By this, a good GaN substrate can be obtained by removing c-th page silicon on sapphire 1 after that. moreover, the hydride VPE with a very large growth rate to growth of the thick GaN layer 3 which constitutes the principal part of this GaN substrate -- although time amount required to grow up the GaN layer 3 with a thickness of 200 micrometers, for example since law is used is based also on the growth rate to be used, it can be managed with about several hours and a short time, for example, and is high. [of productivity] Furthermore, this GaN substrate can be made into the thing of the large area more than the diameter of 2 inch, corresponding to the path of the c-th page silicon on sapphire 1 to be used.

[0038] Thus, the GaN substrate manufactured is used for manufacture of various kinds of semiconductor devices which used the nitride system group III-V semiconductor, and is suitable. namely, this GaN substrate top -- MOCVD -- various kinds of semiconductor devices can be manufactured by growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer by law etc. When growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer on this GaN substrate and manufacturing semiconductor laser especially, the resonator end face of semiconductor laser can be easily formed by carrying out cleavage of these nitride system group-III-V-semiconductor layers with a GaN substrate. Furthermore, the GaN substrate of n mold, then n mold can be obtained for the GaN layers 2 and 3, the GaN substrate of p mold, then p mold can be obtained for the GaN layers 2 and 3, and the advantage that n mold electrode or p mold electrode can be formed in the rear face of a GaN substrate in these cases can be acquired. It is possible to manufacture highly reliable semiconductor laser by the high yield by this.

[0039] Next, the 2nd operation gestalt of this invention is explained.

[0040] the GaN layer 3 which constitutes the principal part of a GaN substrate in this 2nd operation gestalt -- Hydride VPE -- a thing as shown in drawing 3 as hydride VPE equipment for making it grow up by law is used. Since other things are the same as that of the 1st operation gestalt, explanation is omitted.

[0041] As shown in drawing 3, in this hydride VPE equipment, the c-th page silicon on sapphire 1 into which the GaN layer 2 was grown up is placed on the susceptor 32 installed in the coil 31 made from quartz glass, and the upper part of a coil 31 is separated into the part of two upper and lower sides by the diaphragm 33. In this case, piping 36 is minded in the bubbler 35 put into this TMG34 using TMG34 which is an organometallic compound as a Ga raw material, and it is N₂. While supplying gas as carrier gas and supplying the TMG gas which occurs by bubbling by it to the part of the diaphragm 33 top of a coil 31 through piping 37, piping 38 is minded, and it is N₂. Gas is supplied as carrier gas. A sign 39 shows bypass piping. Closing motion of bulbs 40 and 41 performs the switch between piping 37 and the bypass piping 39 of TMG gas which are supplied from a bubbler 35. Furthermore, while supplying HCl gas to the part of the diaphragm 33 top of a coil 31 through piping 42, piping 43 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. On the other hand, piping 44 is minded [of the diaphragm 33 bottom of a coil 31], and it is NH₃. While supplying gas, piping 45 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. Here, at the heater 46 installed outside, the coil 31 is heated so that a necessary temperature gradient may be attached to the longitudinal direction. Signs 47-52 show the massflow controller for the control of flow of gas.

[0042] Also according to this 2nd operation gestalt, the same advantage as the 1st operation gestalt can be acquired.

[0043] Next, the 3rd operation gestalt of this invention is explained. In the 1st operation gestalt and the 2nd operation gestalt, although the case where a GaN substrate was manufactured was explained, in this 3rd operation gestalt, the case where a Ga_{1-x}In_xN substrate (however, 0 < x ≤ 1) is manufactured is explained.

[0044] this 3rd operation gestalt is first shown in drawing 4 R > 4A -- as -- the 1st operation gestalt -- the same -- carrying out -- for example, MOCVD -- the Ga_{1-x}In_xN layer 62 is grown up with the growth rate of 4 or less micrometer/h on c-th page silicon on sapphire 61 by law. Here, in this Ga_{1-x}In_xN layer 62, it is 0 < x ≤ 1.

[0045] Following on growth of the Ga_{1-x}In_xN layer 62, S film (not shown) is grown up on the Ga_{1-x}In_xN layer 62 by using DES as a raw material in the reaction within the pipe one of an MOCVD system, and it is a wrap about the front face of this Ga_{1-x}In_xN layer 62. Then, c-th page silicon on sapphire 61 is taken out from a coil. Thus, in the 1st operation gestalt, the reason for covering the front face of the Ga_{1-x}In_xN layer 62 by S film, before taking out c-th page silicon on sapphire 61 from a coil is the same as the reason for covering the front face of the GaN layer 2 by S film, before taking out c-th page silicon on sapphire 1 from a coil.

[0046] next, the thing for which c-th page silicon on sapphire 61 is wrapped from that rear-face side -- the thickness of

this c-th page silicon on sapphire 61 -- the following process -- Hydride VPE -- it carries out to below the Ga1-x Inx N layer thickness grown up by law. This is for preventing that a defect is generated by this Ga1-x Inx N layer, or a crack occurs by the difference in the coefficient of thermal expansion between c-th page silicon on sapphire 61 and this Ga1-x Inx N layer. then, it is shown in drawing 4 B -- as -- the Ga1-xInx N layer 62 top on c-th page silicon on sapphire 61 -- Hydride VPE -- the Ga1-x Inx N layer 63 of sufficient thickness (for example, 200 micrometers) is grown up by law.

[0047] Specifically, growth of this Ga1-x Inx N layer 63 is performed as follows using the hydride VPE equipment shown in drawing 5. That is, the c-th page silicon on sapphire 61 into which the Ga1-x Inx N layer 62 was grown up is placed on the susceptor 72 installed in the coil 71 made from the quartz glass of the hydride VPE equipment shown in drawing 5. It is separated into three parts by diaphragms 73 and 74, and the upper part of a coil 71 places the boat 76 which put in In75 which is the raw material of a simple substance on the diaphragm 74 in the part of the maximum upper case, and places the boat 78 which put in Ga77 which is the raw material of a simple substance on the diaphragm 73 in the part of the middle. While supplying HCl gas through piping 79, N2 gas can be supplied to the part of the diaphragm 74 top of a coil 71 with which the boat 76 was placed as carrier gas through piping 80. Moreover, while supplying HCl gas to the part between the diaphragm 73 of a coil 71, and a diaphragm 74 through piping 81, piping 82 is minded, and it is N2. Gas can be supplied now as carrier gas. Furthermore, piping 83 is minded [of the bottom of a coil 71] and it is NH3. While supplying gas, piping 84 is minded, and it is N2. Gas can be supplied now as carrier gas. Here, at the heater 85 installed outside, the coil 71 is heated so that a necessary temperature gradient may be attached to the longitudinal direction. Signs 86-91 show the massflow controller for the control of flow of gas.

[0048] In advance of growth of the Ga1-x Inx N layer 63, first, by heating c-th page silicon on sapphire 61 to growth temperature in a coil 71, S film of the front face of the Ga1-x Inx N layer 62 is evaporated, and it removes. In order to prevent that N is desorbed from the Ga1-x Inx N layer 62 at the time of this heating at this time, in a coil 71, it is NH3. Gas is passed.

[0049] Thus, it is N2 as HCl gas and carrier gas to the part of the diaphragm 74 top of the coil 71 after removing S film. Gas is supplied and it is N2 as HCl gas and carrier gas to the part between the diaphragm 73 of a coil 71, and a diaphragm 74. Gas is supplied and it is NH3 to the part of the diaphragm 73 bottom of a coil 71. N2 as gas and carrier gas is supplied. While InCl is generated by the reaction of HCl and In75 in the part of the diaphragm 74 top of a coil 71 at this time, GaCl is generated by the reaction of HCl and Ga77 in the part between the diaphragm 73 of a coil 71, and a diaphragm 74. And these InCl(s) and GaCl(s), and NH3 supplied to the part of the diaphragm 73 bottom of a coil 71 By joining in the upper part of a susceptor 72, the Ga1-x Inx N layer 63 grows on the Ga1-x Inx N layer 62 on c-th page silicon on sapphire 61. More greatly than 4 micrometer/h, within the limits of 200 or less micrometer/h, the growth rate of this Ga1-x Inx N layer 63 is chosen as greatly as possible, as long as there is no other trouble. When an example of the typical growth conditions at this time is given, a HCl flow rate is 20micromol/min and NH3. A flow rate is 1SLM and N2. The temperature of the part of the c-th page silicon on sapphire 61 by which the temperature of the near [Ga77] in 750 degrees C and a boat 78 was placed [the flow rate] for the temperature of the near [In75] in 0.5SLM(s) and a boat 76 on 800 degrees C and a susceptor 72 is 980 degrees C. In addition, finally the gas supplied in the coil 71 is sent to damage elimination equipment, and damage elimination processing is performed.

[0050] Next, after taking out the c-th page silicon on sapphire 61 to which carried out in this way and the Ga1-x Inx N layer 63 grew up to be from a coil 71, as it is shown in drawing 4 C, it is SiO2 on the Ga1-x Inx N layer 63 by the CVD method. The film 64 is formed and it is a wrap about the front face of this Ga1-x InxN layer 63.

[0051] Next, as shown in drawing 4 D, etching removal of the c-th page silicon on sapphire 61 is carried out for example, by the wet etching method. This wet etching is H3 PO4-H2 SO4. It carries out at 285 degrees C using the etching reagent (H3 PO4 : for example, H2 SO 4 = 1:1) of a system. Furthermore, it is SiO2 by the wet etching method, for example, using the etching reagent of HF system. Etching removal of the film 64 is carried out.

[0052] In using the front face of the Ga1-x Inx N layer 63 as a growth front face, then, the front face of this Ga1-x Inx N layer 63 In using the front face of the Ga1-x Inx N layer 62 as a growth front face, moreover, the front face of this Ga1-x Inx N layer 62 While carrying out flattening by performing etching or polishing using a gas-phase-etching method, a liquid phase chemical etching method, the mechanical chemistry polishing method, etc., it considers as a good surface state.

[0053] by the above, it is shown in drawing 4 E -- as -- MOCVD -- the thin Ga1-x Inx N layer 62 which grew by law, and a it top -- Hydride VPE -- the Ga1-x Inx N substrate of the single crystal which consists of a Ga1-x Inx N layer 63 thick enough which grew by law is manufactured.

[0054] as mentioned above -- according to this 3rd operation gestalt -- the c-th page silicon-on-sapphire 61 top -- MOCVD -- by growing up the thin Ga1-x Inx N layer 62 with the growth rate of 4micrometers/h or less by law, generating of the surface dry area of the Ga1-x Inx N layer 62 or a crack is suppressed, and crystallinity can also be made good. and this good Ga1-x Inx N layer 62 top -- Hydride VPE -- with the growth rate of 200 or less micrometer/h by law more greatly than 4 micrometer/h By growing up the Ga1-x InxN layer 63 thick enough used as the principal part of a substrate Generating of the surface dry area of this Ga1-x Inx N layer 63 or a crack can be suppressed, crystallinity can also be made good, and a good Ga1-x Inx N substrate can be obtained by this. moreover, the hydride VPE with a very large growth rate to growth of the thick Ga1-x Inx N layer 63 which constitutes the principal part of this Ga1-x Inx N substrate -- although time amount required to obtain a Ga1-x Inx N substrate with a thickness of 200 micrometers, for example since law is used is based also on the growth rate to be used, it can be managed with about several hours and a short time, for example, and is high. [of productivity] Furthermore, this Ga1-x Inx N substrate can be made into the thing of the large area more than the diameter of 2 inch, corresponding to the path of the c-th page silicon on sapphire 61 to be used.

[0055] Thus, the Ga1-x Inx N substrate manufactured is used for manufacture of various kinds of semiconductor devices

which used the nitride system group III-V semiconductor, and is suitable. namely, this Ga1-x Inx N substrate top -- MOCVD -- various kinds of semiconductor devices can be manufactured by growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer by law etc. When growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer on this Ga1-x Inx N substrate and manufacturing semiconductor laser especially, the resonator end face of semiconductor laser can be easily formed by carrying out cleavage of these nitride system group-III-V-semiconductor layers with a Ga1-x Inx N substrate. Furthermore, the Ga1-x Inx N substrate of n mold, then n mold can be obtained for the Ga1-x Inx N layers 62 and 63. The Ga1-x Inx N substrate of p mold, then p mold can be obtained for the Ga1-x Inx N layers 62 and 63, and the advantage that n mold electrode or p mold electrode can be formed in the rear face of a Ga1-x Inx N substrate in these cases can be acquired. It is possible to manufacture highly reliable semiconductor laser by the high yield by this.

[0056] Next, the 4th operation gestalt of this invention is explained. Although the case where a GaN substrate was manufactured in the 1st operation gestalt and the 2nd operation gestalt was explained and the case where a Ga1-x Inx N substrate was manufactured in the 3rd operation gestalt was explained More generally in this 4th operation gestalt, the case where a Bw Alx Gay Inz N (however, $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $w+x+y+z=1$) substrate is manufactured is explained.

[0057] In this 4th operation gestalt, first, as shown in drawing 6 R>6A, the BwAlx Gay Inz N layer 102 is grown up on c-th page silicon on sapphire 101 by the MOCVD method like the 1st operation gestalt. However, in this Bw Alx Gay Inz N layer 102, it is $0 \leq w \leq 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, and $w+x+y+z=1$.

[0058] Following on growth of the Bw Alx Gay Inz N layer 102, S film (not shown) is grown up on the Bw Alx Gay Inz N layer 102 by using DES as a raw material in the reaction within the pipe one of an MOCVD system, and it is a wrap about the front face of this Bw Alx Gay Inz N layer 102. Then, c-th page silicon on sapphire 101 is taken out from a coil. Thus, in the 1st operation gestalt, the reason for covering the front face of the Bw Alx Gay Inz N layer 102 by S film, before taking out c-th page silicon on sapphire 101 from a coil is the same as the reason for covering the front face of the GaN layer 2 by S film, before taking out c-th page silicon on sapphire 1 from a coil.

[0059] next, the thing for which c-th page silicon on sapphire 101 is wrapped from that rear-face side -- the thickness of this c-th page silicon on sapphire 101 -- the following process -- Hydride VPE -- it carries out to below the thickness of the Bw Alx Gay Inz N layer grown up by law. This is for preventing that originate in the difference of the coefficient of thermal expansion between c-th page silicon on sapphire 101 and this Bw Alx Gay Inz N layer, and a defect is generated by this Bw Alx Gay Inz N layer, or a crack occurs. then, it is shown in drawing 6 B -- as -- the Bw Alx Gay Inz N layer 102 top on c-th page silicon on sapphire 101 -- Hydride VPE -- the Bw Alx Gay Inz N layer 103 of sufficient thickness (for example, 200 micrometers) is grown up by law.

[0060] Specifically, growth of this Bw Alx Gay Inz N layer 103 is performed as follows using the hydride VPE equipment shown in drawing 7 . That is, the c-th page silicon on sapphire 101 into which the Bw Alx Gay Inz N layer 102 was grown up is placed on the susceptor 112 installed in the coil 111 made from the quartz glass of the hydride VPE equipment shown in drawing 7 . The upper part of a coil 111 is separated into five parts by diaphragms 113, 114, 115, and 116. In this case, the trimethylaluminum (TMA and aluminum (CH₃)₃) 118 which is an organometallic compound as an aluminum raw material is used using the triethyl boron (TEB and B (C two H₅)₃) 117 which is an organometallic compound as a B raw material. And piping 120 is minded in the bubbler 119 put into TEB117, and it is N₂. Gas is supplied as carrier gas and the TEB gas which occurs by bubbling by it is supplied to the part of the diaphragm 116 top of a coil 111 through piping 121. HCl gas is further supplied to the part of the diaphragm 116 top of this coil 111 through piping 122. moreover, bubbler 120' put into TMA118 -- inside -- piping 123 -- minding -- N₂ Gas is supplied as carrier gas and the TMA gas which occurs by bubbling by it is supplied to the part between the diaphragm 115 of a coil 111, and a diaphragm 116 through piping 124. Signs 125 and 126 show bypass piping. Here, closing motion of bulbs 127 and 128 performs the switch between piping 121 and the bypass piping 125 of TEB gas which are supplied from a bubbler 119. Moreover, closing motion of bulbs 129 and 130 performs the switch between the TMA gas bypass piping 126 supplied from a bubbler 120. On the diaphragm 114 in the part between the diaphragm 114 of a coil 111, and a diaphragm 115, the boat 132 into which In131 which is the raw material of a simple substance was put is placed. While supplying HCl gas to the part between the diaphragms 114 of a coil 111 and diaphragms 115 with which this boat 132 was placed through piping 133, piping 134 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. Moreover, on the diaphragm 113 in the part between the diaphragm 113 of a coil 111, and a diaphragm 114, the boat 136 into which Ga135 which is the raw material of a simple substance was put is placed. While supplying HCl gas to the part between the diaphragms 113 of a coil 111 and diaphragms 114 with which this boat 136 was placed through piping 137, piping 138 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. Furthermore, piping 139 is minded [of the diaphragm 113 bottom of a coil 111], and it is NH₃. While supplying gas, piping 140 is minded, and it is N₂. Gas can be supplied now as carrier gas. Here, at the heater 141 installed outside, the coil 111 is heated so that a necessary temperature gradient may be attached to the longitudinal direction. Signs 142-151 show the massflow controller for the control of flow of gas.

[0061] In advance of growth of the Bw Alx Gay Inz N layer 103, first, by heating c-th page silicon on sapphire 101 to growth temperature in a coil 111, S film of the front face of the Bw Alx Gay Inz N layer 102 is evaporated, and it removes. In order to prevent that N is desorbed from the Bw Alx Gay Inz N layer 62 at the time of this heating at this time, in a coil 111, it is NH₃. Gas is passed.

[0062] Thus, after removing S film, TEB gas and HCl gas are supplied to the part of the diaphragm 116 top of a coil 111. TMA gas and HCl gas are supplied to the part between the diaphragm 115 of a coil 111, and a diaphragm 116. It is N₂ as HCl gas and carrier gas to the part between the diaphragm 114 of a coil 111, and a diaphragm 115. Gas is supplied. It is N₂ as HCl gas and carrier gas to the part between the diaphragm 113 of a coil 111, and a diaphragm 114. Gas is supplied and it is NH₃ to the part of the diaphragm 113 bottom of a coil 111. N₂ as gas and carrier gas Gas is supplied. While

InCl is generated by the reaction of HCl and In131 in the part between the diaphragm 114 of a coil 111, and a diaphragm 115 at this time, GaCl is generated by the reaction of HCl and Ga135 in the part between the diaphragm 113 of a coil 111, and a diaphragm 114. And NH₃ supplied to the part of the these InCl(s) and GaCl(s), TEB gas [which was supplied to the part of the diaphragm 116 top of a coil 111], TMA gas [which was supplied to the part between the diaphragm 115 of a coil 111 and a diaphragm 116], and diaphragm 113 bottom of a coil 111 By joining in the upper part of a susceptor 112, the BwAlx Gay Inz N layer 103 grows on the Bw Alx Gay Inz N layer 102 on c-th page silicon on sapphire 101. More greatly than 4 micrometer/h, within the limits of 200 or less micrometer/h, the growth rate of this Bw Alx Gay Inz N layer 103 is chosen as greatly as possible, as long as there is no other trouble. When an example of the typical growth conditions at this time is given, a TEB flow rate 40micromol/min, A TMA flow rate 50micromol/min and a HCl flow rate 20micromol/min, NH₃ A flow rate is 1SLM and N₂. The temperature of the part of the c-th page silicon on sapphire 101 by which the temperature of the near [Ga135] in 750 degrees C and a boat 136 was placed [the flow rate] for the temperature of the near [In131] in 0.5SLM(s) and a boat 132 on 800 degrees C and a susceptor 112 is 980 degrees C.

[0063] Next, after taking out the c-th page silicon on sapphire 101 to which carried out in this way and the Bw Alx Gay Inz N layer 103 grew up to be from a coil 111, as it is shown in drawing 6 C, it is SiO₂ on the Bw Alx Gay Inz N layer 103 by the CVD method. The film 104 is formed and it is a wrap about the front face of this Bw Alx Gay Inz N layer 104.

[0064] Next, as shown in drawing 6 D, etching removal of the c-th page silicon on sapphire 101 is carried out for example, by the wet etching method. This wet etching is H₃PO₄-H₂SO₄. It carries out at 285 degrees C using the etching reagent (H₃PO₄ : for example, H₂SO₄ = 1:1) of a system. Then, it is SiO₂ by the wet etching method, for example, using the etching reagent of HF system. Etching removal of the film 104 is carried out.

[0065] Then, in using the front face of the Bw Alx Gay Inz N layer 103 as a growth front face and using the front face of the Bw Alx Gay Inz N layer 102 for the front face of this Bw Alx Gay Inz N layer 103 as a growth front face again, while carrying out flattening of the front face of this Bw Alx Gay Inz N layer 102 by performing etching or polishing using a gas-phase-etching method, a liquid phase chemical etching method, the mechanical chemistry polishing method, etc., it considers as a good surface state.

[0066] by the above, it is shown in drawing 6 E -- as -- MOCVD -- the thin Bw Alx Gay Inz N layer 102 which grew by law, and a it top -- Hydride VPE -- the Bw Alx Gay Inz N substrate of the single crystal which consists of a Bw Alx Gay Inz N layer 103 thick enough which grew by law is manufactured.

[0067] as mentioned above -- according to this 4th operation gestalt -- the c-th page silicon-on-sapphire 101 top -- MOCVD -- by growing up the thin Bw Alx Gay Inz N layer 102 with the growth rate of 4micrometers/h or less by law, generating of the surface dry area of the Bw Alx Gay Inz N layer 102 or a crack is suppressed, and crystallinity can also be made good. and this good Bw Alx Gay Inz N layer 102 top -- Hydride VPE -- by growing up the Bw Alx Gay Inz N layer 103 thick enough which serves as the principal part of a substrate by law, generating of the surface dry area of this Bw Alx Gay Inz N layer 103 or a crack can be suppressed, crystallinity can also be made good, and a good Bw Alx Gay Inz N substrate can be obtained by this. moreover, the hydride VPE with a very large growth rate to growth of the thick Bw Alx Gay Inz N layer 103 which constitutes the principal part of this Bw Alx GayInz N substrate -- although time amount required to obtain a GaN substrate with a thickness of 200 micrometers, for example since law is used is based also on the growth rate to be used, it can be managed with about several hours and a short time, for example, and is high. [of productivity] Furthermore, this Bw AlxGay Inz N substrate can be made into the thing of the large area more than the diameter of 2 inch, corresponding to the path of the c-th page silicon on sapphire 101 to be used.

[0068] Thus, the Bw Alx Gay Inz N substrate manufactured is used for manufacture of various kinds of semiconductor devices which used the nitride system group III-V semiconductor, and is suitable. namely, this Bw Alx Gay Inz N substrate top -- MOCVD -- various kinds of semiconductor devices can be manufactured by growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer by law etc. When growing up a nitride system group-III-V-semiconductor layer on this Bw Alx Gay Inz N substrate and manufacturing semiconductor laser especially, the resonator end face of semiconductor laser can be easily formed by carrying out cleavage of these nitride system group-III-V-semiconductor layers with a Bw Alx Gay Inz N substrate. Furthermore, the Bw Alx Gay Inz N substrate of n mold, then n mold can be obtained for the Bw Alx Gay Inz N layers 102 and 103, the Bw Alx Gay Inz N substrate of p mold, then p mold can be obtained for the Bw Alx Gay Inz N layers 102 and 103, and the advantage that n mold electrode or p mold electrode can be formed in the rear face of a Bw Alx Gay Inz N substrate in these cases can be acquired. It is possible to manufacture highly reliable semiconductor laser by the high yield by this.

[0069] As mentioned above, although the operation gestalt of this invention was explained concretely, this invention is not limited to an above-mentioned operation gestalt, and various kinds of deformation based on the technical thought of this invention is possible for it.

[0070] for example, above-mentioned the 1- it may not pass over the numeric value, the substrate, and material gas which were mentioned in the 4th operation gestalt for an example to the last, but a numeric value, a substrate different if needed, and material gas different if needed may be used. Specifically, they are a SiC substrate and MgAl₂O₄ as well as using the silicon on sapphire of other field bearings instead of c-th page silicon on sapphire 1 and 61,101. A substrate etc. may be used. Moreover, as a Ga raw material, TEG may be used instead of TMG.

[0071] Moreover, it sets in the 1st above-mentioned operation gestalt. wrapping c-th page silicon on sapphire 1 from the rear-face side, after growing up the GaN layer 2 on c-th page silicon on sapphire 1 -- c-th page silicon on sapphire 1 -- after that -- Hydride VPE, although it is made thinner than the thick GaN layer 3 which grows by law You may make it grow up the GaN layer 2 and the GaN layer 3 on it using c-th page silicon on sapphire 1 thinner than the GaN layer 3 from the beginning. Also in the 3rd and 4th operation gestalten, it is the same.

[0072] moreover -- growth of the GaN layer 2 in the 1st above-mentioned operation gestalt, the Ga_{1-x}In_xN layer 62 in the 2nd operation gestalt, and the Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer 102 in the 3rd operation gestalt -- MBE -- law may be used. Moreover, the SiN film formed for example, by the plasma-CVD method etc. may be used instead of SiO₂ film 4 and 64,104 as a protective coat.

[0073] furthermore, the 1st above-mentioned operation gestalt -- setting -- the front face of the GaN layer 2 -- S film of a wrap sake -- MOCVD -- the c-th page silicon on sapphire 1 into which this S film grew up the GaN layer 2 although it is made to grow up by law -- about time amount, for example, a 1-minute room, suitable in an ammonium sulfide (NH₄)₂Sx) -- forming is also possible by dipping. In this case, after forming S film, pure water washes, and it is N₂ after that. It is made to dry by blowing. In the 3rd operation gestalt, the same is [front face / of the Ga_{1-x}In_xN layer 62 / in / film / of a wrap sake / S / the 4th operation gestalt] said of S film of a wrap sake in the front face of the Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer 102.

[0074] Furthermore, in the 1st operation gestalt, c-th page silicon on sapphire 1 may be able to be taken out without forming S film within [of an MOCVD system] a reaction depending on the case, and a clean surface may be able to be acquired only by carrying out thermal cleaning of the front face by heating for example, to growth temperature within [of hydride VPE equipment] a reaction.

[0075] Furthermore, as carrier gas, it is N₂. The inert gas of an except may be used and hydrogen may be included if needed.

[0076]

[Effect of the Invention] The process which grows up the 1st Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer with the 1st predetermined growth rate by the 1st vapor growth on a substrate according to this invention as explained above, By having the process which grows up the 2nd Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer by the 2nd vapor growth on the 1st Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer with the 2nd larger predetermined growth rate than the 1st predetermined growth rate There is neither a surface dry area nor a crack, and crystallinity can also make [good] good these 1st Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer and the 2nd Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer. Moreover, the 2nd Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer can be grown up into thickness sufficient in a short time. And a Bw Al_xGa_{1-x}In_yN substrate and a concrete target can manufacture for example, a GaN substrate etc. for high productivity by removing after this the substrate used for growth of these 1st Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer and the 2nd Bw Al_xGa_{1-x}In_yN layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view for explaining the manufacture approach of the GaN substrate by the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] It is the approximate line Fig. showing an example of the hydride VPE equipment used for manufacture of the GaN substrate by the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 3] It is the approximate line Fig. showing an example of the hydride VPE equipment used for manufacture of the GaN substrate by the 2nd operation gestalt of this invention.

[Drawing 4] It is a sectional view for explaining the manufacture approach of the Ga_{1-x}In_xN substrate by the 3rd operation gestalt of this invention.

[Drawing 5] It is the approximate line Fig. showing an example of the hydride VPE equipment used for manufacture of the Ga_{1-x}In_xN substrate by the 3rd operation gestalt of this invention.

[Drawing 6] It is a sectional view for explaining the manufacture approach of the Bw Al_xGay In_zN substrate by the 4th operation gestalt of this invention.

[Drawing 7] It is the approximate line Fig. showing an example of the hydride VPE equipment used for manufacture of the Bw Al_xGay In_zN substrate by the 4th operation gestalt of this invention.

[Description of Notations]

2 1, the 61,101...c-th page silicon on sapphire, 3 ... 4 A GaN layer, 64,104 ... SiO₂ 11 The film, 71,111 [... Bw Al_xGay In_zN layer] ... 62 A coil, 63 ... 102 A Ga_{1-x}In_xN layer, 103

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

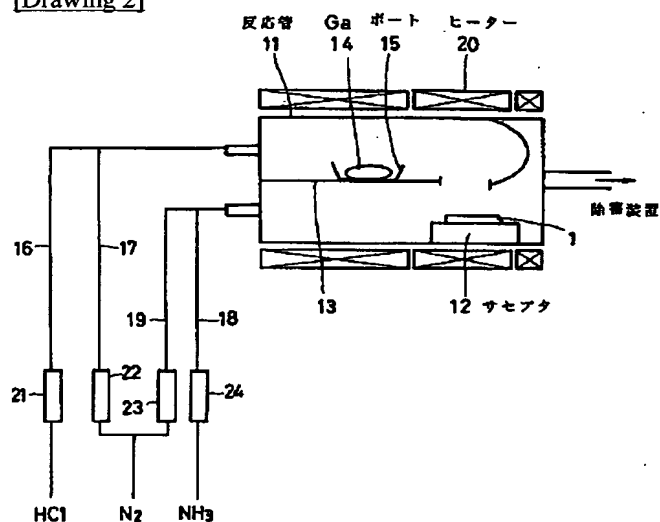
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

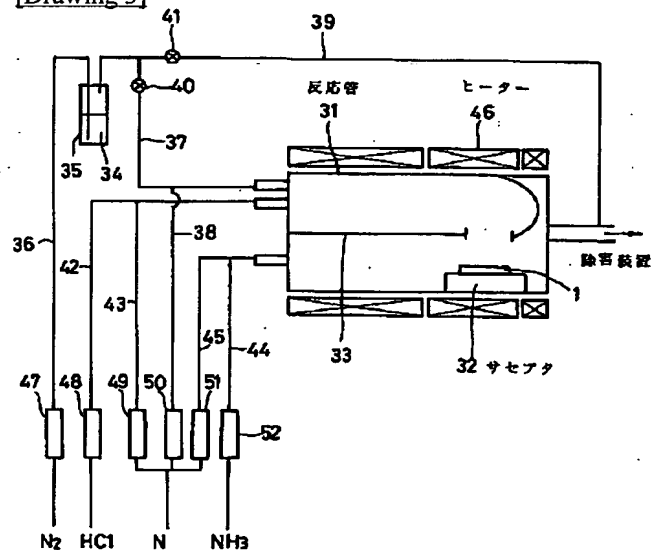
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

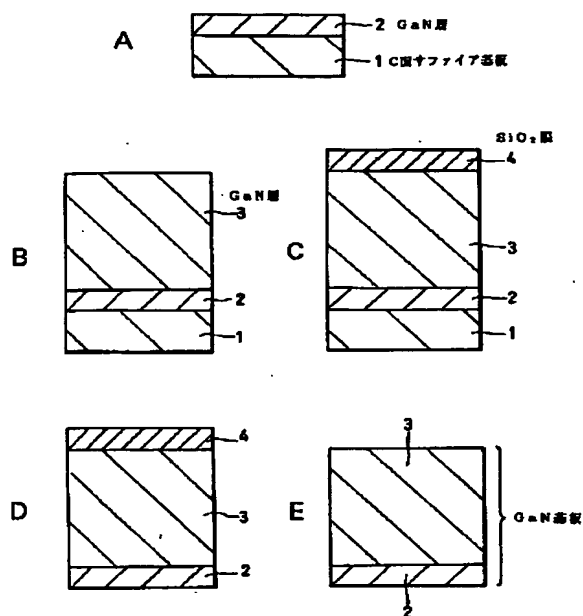
[Drawing 2]



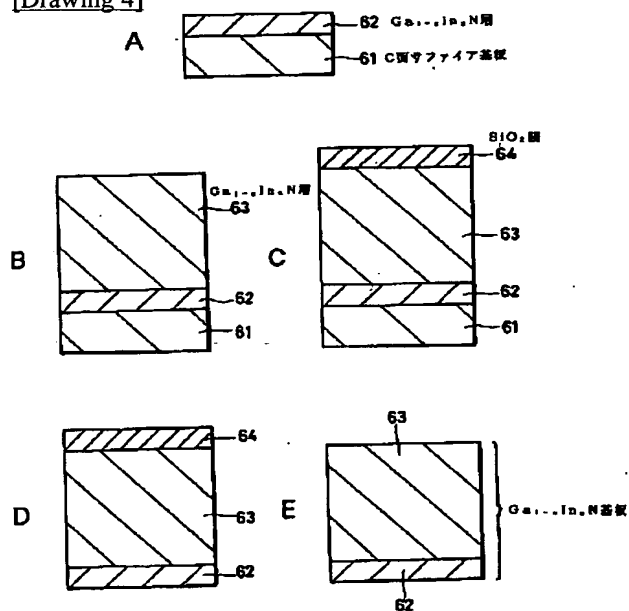
[Drawing 3]



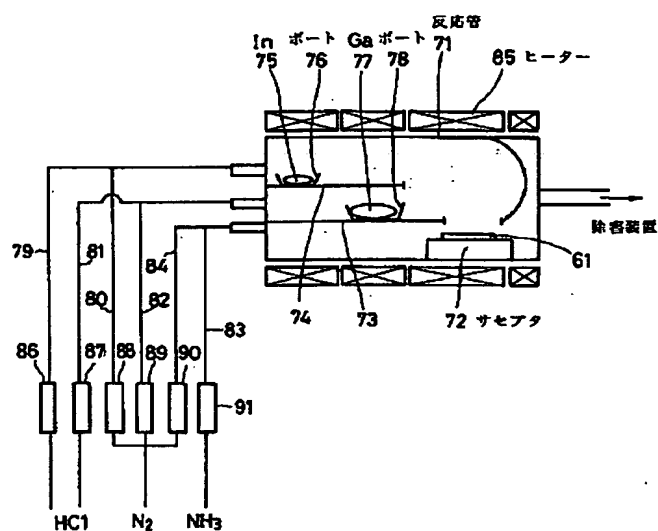
[Drawing 1]



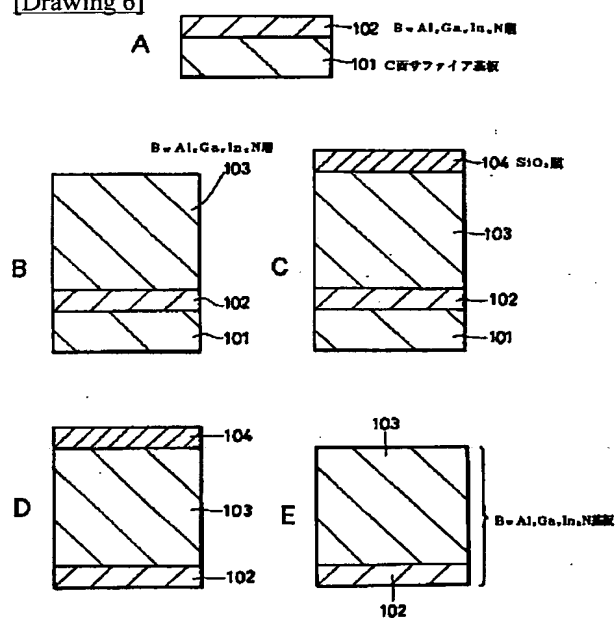
[Drawing 4]



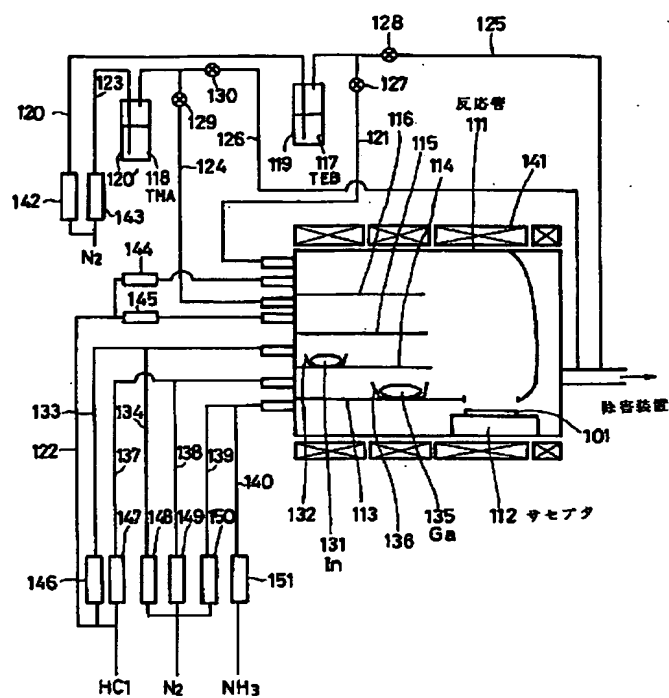
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-313254
(P2001-313254A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001. 11. 9)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 L 21/205

識別記号

F I
H 0 1 L 21/205

テーマコード(参考)
5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-113914(P2001-113914)
(62) 分割の表示 特願平8-325260の分割
(22) 出願日 平成8年12月5日(1996. 12. 5)

(71) 出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者 築嶋 克典
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(72) 発明者 池田 昌夫
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内
(74) 代理人 100082762
弁理士 杉浦 正知

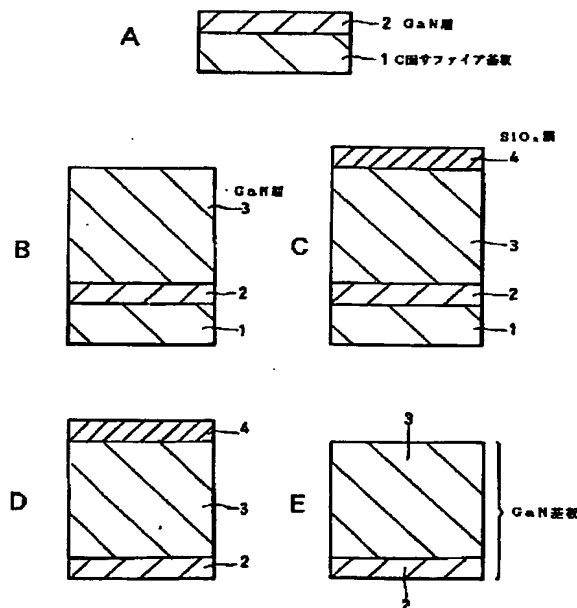
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法

(57) 【要約】

【課題】 表面荒れやクラックがなく結晶性も良好な良質の窒化物系III-V族化合物半導体基板を高い生産性で製造することができる窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法を提供する。

【解決手段】 c面サファイア基板1上にMOCVD法やMBE法により4 μ m/h以下の成長速度で薄いGaN層2を成長させた後、このGaN層2上にハイドライドVPE法により4 μ m/hよりも大きくかつ200 μ m/h以下の成長速度で十分に厚いGaN層3を成長させる。次に、c面サファイア基板1をエッチングまたはラッピングにより除去し、GaN層2、3からなるGaN基板を得る。この後、GaN層2またはGaN層3の表面のうち成長表面として用いる方の表面をエッチングまたはポリッシングして良質な表面状態とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に第1の気相成長法により第1の所定の成長速度で第1のB、Al、Ga、In、N層（ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）を成長させる工程と、上記第1のB、Al、Ga、In、N層上に第2の気相成長法により上記第1の所定の成長速度よりも大きい第2の所定の成長速度で第2のB、Al、Ga、In、N層（ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）を成長させる工程とを有することを特徴とする窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項2】 上記第1の所定の成長速度は $4 \mu\text{m}/\text{h}$ 以下であり、上記第2の成長速度は $4 \mu\text{m}/\text{h}$ よりも大きくかつ $200 \mu\text{m}/\text{h}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項3】 上記第1の気相成長法は有機金属化学気相成長法であり、上記第2の気相成長法はハイドライド気相エビタキシー法であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項4】 上記第1の気相成長法および上記第2の気相成長法はそれぞれ有機金属化学気相成長法であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項5】 上記第1の気相成長法は分子線エビタキシー法であり、上記第2の気相成長法はハイドライド気相エビタキシー法であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項6】 上記第1の気相成長法は分子線エビタキシー法であり、上記第2の気相成長法は有機金属化学気相成長法であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項7】 上記第1のB、Al、Ga、In、N層の厚さは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項8】 上記第1のB、Al、Ga、In、N層の厚さは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項9】 上記第1のB、Al、Ga、In、N層および上記第2のB、Al、Ga、In、N層はn型であり、n型不純物としてIV族元素であるC、Si、GeおよびSnとVI族元素であるS、SeおよびTeとからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項10】 上記第1のB、Al、Ga、In、N層および上記第2のB、Al、Ga、In、N層はp型であり、p型不純物としてIV族元素であるC、Si、

GeおよびSnとII族元素であるBe、Mg、Ca、ZnおよびCdとからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を含むことを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項11】 上記n型不純物の原料は単体、有機化合物または水素化物であることを特徴とする請求項9記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項12】 上記p型不純物の原料は単体、有機化合物または水素化物であることを特徴とする請求項10記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項13】 III族元素であるB、Al、GaおよびInの原料として単体または上記III族元素を含む有機金属化合物を用いることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項14】 上記基板はサファイア基板、炭化ケイ素基板またはマグネシウム・アルミニウム・スピネル基板であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項15】 少なくとも上記第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる際における上記基板の厚さが上記第2のB、Al、Ga、In、N層の厚さ以下であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項16】 少なくとも上記第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる際における上記基板の厚さが $400 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項17】 少なくとも上記第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる際における上記基板の厚さが $200 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【請求項18】 上記第1のB、Al、Ga、In、N層および上記第2のB、Al、Ga、In、N層はGaN層であることを特徴とする請求項1記載の窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法に関し、特に、窒化物系III-V族化合物半導体を用いた半導体装置、例えば半導体レーザ用の基板の製造に適用して好適なものである。

【0002】

【従来の技術】近年、例えば、光ディスクや光磁気ディスクに対する記録、再生の高密度化、高解像度化の要求から、短波長の緑色や青色や紫外線発光の半導体レーザの開発の要求が高まっている。

【0003】このような短波長での発光が可能な半導体発光素子の製造に用いる材料としては、GaN、AlG

10

20

30

40

50

aN, GaInNなどに代表される窒化物系III-V族化合物半導体が適していることが知られている（例えば、Jpn.J.Appl.Phys.30(1991)11998）。

【0004】これまで、窒化物系III-V族化合物半導体層の成長は、有機金属化学気相成長（MOCVD）法や分子線エビタキシー（MBE）法により行われている。この場合、成長基板としては、サファイア（Al₂O₃）基板または炭化ケイ素（SiC）基板が主に使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のサファイア基板または炭化ケイ素基板上に窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させた場合には、それらの間の格子定数や熱膨張係数の違いにより、欠陥が生成されたりクラックが発生したりするなどの問題がある。また、これらのサファイア基板または炭化ケイ素基板上に窒化物系III-V族化合物半導体層を多層に成長させて例えば半導体レーザを製造する場合、その共振器端面を劈開により形成することが困難であるという問題がある。

【0006】これらの問題は、窒化物系III-V族化合物半導体基板を得ることができれば解決することができる。すなわち、窒化物系III-V族化合物半導体基板上に窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させた場合には、それらの格子定数や熱膨張係数が一致していることにより、欠陥が生成されたりクラックが発生したりするなどの問題がない。また、例えば半導体レーザを製造する場合には、その共振器端面を劈開により形成することができる。そして、これらの利点に加えて、基板の裏面に電極を形成することができるという利点が合わさって、高信頼性の半導体装置、例えば半導体レーザを高歩留まりで製造することが可能となる。

【0007】ところが、窒化物系III-V族化合物半導体基板を製造するには、窒素の蒸気圧が高いことにより、Si基板やGaAs基板などの製造に一般に用いられている方法は用いることができない。

【0008】GaNの成長方法としては、MOCVD法やMBE法以外に、ハイドライド（水素化物）を原料として用いるハイドライド気相エビタキシー（VPE）法が知られている。このハイドライドVPE法によれば、1時間に数〜数百μmの厚さのGaN層を成長させることができるため、GaN基板を製造する有効な方法の一つと考えられる。このGaN基板の製造に関しては、これまで、サファイア基板やGaAs基板などの上にハイドライドVPE法によりGaN層を成長させた報告がある。しかしながら、この方法で得られたGaN基板は、結晶性や表面状態が悪かったり、GaN層が基板に垂直ではなく斜めに成長することから、基板として用いるには品質が不十分であった。

【0009】したがって、この発明の目的は、表面荒れ

やクラックがなく結晶性も良好な良質の窒化物系III-V族化合物半導体基板を高い生産性で製造することができる窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った。その結果、表面荒れやクラックがなく結晶性も良好な良質の窒化物系III-V族化合物半導体基板を高い生産性で製造するには、まず、窒化物系III-V族化合物半導体の成長に一般に用いられているサファイア基板などの上に、表面荒れやクラックの発生を抑えることができる程度の小さい成長速度で窒化物系III-V族化合物半導体層を薄く成長させた後、その上により大きい成長速度で窒化物系III-V族化合物半導体層を厚く成長させるのが有効であるという結論に到達し、この発明を案出するに至った。

【0011】すなわち、上記目的を達成するために、この発明による窒化物系III-V族化合物半導体層の成長方法は、基板上に第1の気相成長法により第1の所定の成長速度で第1のB、Al、Ga、In、N層（ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）を成長させる工程と、第1のB、Al、Ga、In、N層上に第2の気相成長法により第1の所定の成長速度よりも大きい第2の成長速度で第2のB、Al、Ga、In、N層（ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）を成長させる工程とを有することを特徴とするものである。

【0012】ここで、第1のB、Al、Ga、In、N層および第2のB、Al、Ga、In、N層を、表面荒れやクラックがなく結晶性も良好な良質のものとする観点から、好適には、第1の所定の成長速度は4μm/h以下とし、第2の所定の成長速度は4μm/hよりも大きくかつ200μm/h以下とする。

【0013】この発明において、第1の気相成長法としては有機金属化学気相成長法や分子線エビタキシー法などが用いられ、第2の気相成長法としてはハイドライド気相エビタキシー法や有機金属化学気相成長法などが用いられる。第1の気相成長法と第2の気相成長法との組み合わせの具体例を挙げると、第1の気相成長法が有機金属化学気相成長法であり、第2の気相成長法がハイドライド気相エビタキシー法である場合、第1の気相成長法および第2の気相成長法がそれぞれ有機金属化学気相成長法である場合、第1の気相成長法が分子線エビタキシー法であり、第2の気相成長法がハイドライド気相エビタキシー法である場合、第1の気相成長法が分子線エビタキシー法であり、第2の気相成長法が有機金属化学気相成長法である場合などである。

【0014】この発明において、第1のB、Al、Ga、In、N層の厚さは、好適には、表面荒れやクラック

の発生がなく、良好な結晶性も得られ、しかも成長に時間がかからない厚さに選ばれる。この第1のB、Al、Ga、In、N層の厚さは、具体的には例えば0.3〜10 μm であり、好適には、 $3 \pm 2 \mu\text{m}$ あるいは1〜5 μm である。

【0015】この発明においては、第1のB、Al、Ga、In、N層および第2のB、Al、Ga、In、N層は、必要に応じて、n型またはp型とすることがある。この場合、n型不純物としては、典型的には、IV族元素であるC、Si、GeおよびSnとVI族元素であるS、SeおよびTeとからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が用いられ、p型不純物としては、典型的には、IV族元素であるC、Si、GeおよびSnとII族元素であるBe、Mg、Ca、ZnおよびCdとからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が用いられる。これらのn型不純物およびp型不純物の原料としては、単体、有機化合物または水素化物のいずれを用いてもよい。

【0016】この発明において、III族元素であるB、Al、GaおよびInの原料としては、単体またはこれらのIII族元素を含む有機金属化合物のいずれを用いてもよい。

【0017】この発明において、特に、ハイドライド気相エビタキシー法におけるハイドライドガスとしては、HCl、HF、HBr、HIなどを用いることができる。

【0018】また、このハイドライド気相エビタキシー法により第1のB、Al、Ga、In、N層または第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる場合のN原料としては、アンモニアのほか、ヒドラジン、ジメチルヒドラジン、モノメチルヒドラジンなどの一般式 N_2R_4 （ただし、RはHまたはアルキル基）で表されるヒドラジン系の原料、有機アミンなどを用いることができる。これらのうち、有機アミンの具体例を挙げると、第一級アミンとしては、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ターシャリブチルアミン、第二ブチルアミンなどがあり、第二級アミンとしては、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジターシャリブチルアミン、第二ブチルアミンなどがあり、第三級アミンとしては、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリターシャリブチルアミン、トリ第二ブチルアミン、トリアリルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジプロピルメチルアミン、ジブチルメチルアミン、ジイソブチルメチルアミン、ジ第二ブチルメチルアミン、ジターシャリブチルメチルアミンなどがある。

【0019】この発明においては、第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる際に、この第2のB、Al

、Ga、In、N層と基板との間の熱膨張係数の違いによりこの第2のB、Al、Ga、In、N層に欠陥が生成されたりクラックが発生したりするのを防止する目的で、好適には、少なくとも第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる際における基板の厚さを、この第2のB、Al、Ga、In、N層の厚さ以下とする。具体的には、第2のB、Al、Ga、In、N層よりも厚い基板を用いる場合には、第1のB、Al、Ga、In、N層を成長させた後、第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる前に、この基板をその裏面側からエッチングまたはラッピングすることによりその厚さを第2のB、Al、Ga、In、N層の厚さ以下とすればよい。あるいは、最初から第2のB、Al、Ga、In、N層の厚さ以下の厚さの基板を用いてもよい。典型的には、少なくとも第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させる際における基板の厚さは、例えば400 μm 以下、好適には200 μm 以下とする。

【0020】この発明においては、窒化物系III-V族化合物半導体のみからなる基板を得るために、第2のB、Al、Ga、In、N層を成長させた後、基板をエッチングまたはラッピングすることにより基板を除去する。このとき、第2のB、Al、Ga、In、N層の表面に損傷が生じたり、汚染が生じたりするのを防止するために、好適には、基板を除去する前に第2のB、Al、Ga、In、N層の表面を保護膜により覆っておく。

【0021】この発明においては、第1のB、Al、Ga、In、N層または第2のB、Al、Ga、In、N層の表面をポリッシングまたはエッチングすることにより良質な表面状態を得る。ここで、第1のB、Al、Ga、In、N層または第2のB、Al、Ga、In、N層のいずれの表面をポリッシングまたはエッチングするかは、いずれの表面に半導体装置用の窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させるかによる。

【0022】この発明においては、基板として、例えば、サファイア基板、炭化ケイ素基板またはマグネシウム・アルミニウム・スピネル基板を用いる。

【0023】上述のように構成されたこの発明によれば、基板上に第1の気相成長法により第1の所定の成長速度、好適には4 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下の成長速度で第1のB、Al、Ga、In、N層（ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）を成長させるようにしていることにより、この第1のB、Al、Ga、In、N層は表面荒れやクラックがなく結晶性も良好な良質のものとすることができる。そして、この第1のB、Al、Ga、In、N層上に第2の気相成長法により第1の所定の成長速度よりも大きい第2の所定の成長速度、好適には4 $\mu\text{m}/\text{h}$ よりも大きくかつ200 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下の成長速度で第2のB、Al、Ga、In、N層（ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）を成長

させるようにしていることにより、第1のB、Al、Ga、In、N層と同様に表面荒れやクラックがなく結晶性も良好な良質の第2のB、Al、Ga、In、N層を短時間で十分な厚さに成長させることができる。さらに、この後、これらの第1のB、Al、Ga、In、N層および第2のB、Al、Ga、In、N層の成長に用いた基板を除去することにより、B、Al、Ga、In、N基板、具体的には例えばGaN基板などを高い生産性で製造することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

【0025】まず、この発明の第1の実施形態によるGaN基板の製造方法について説明する。

【0026】図1はこの第1の実施形態によるGaN基板の製造方法を工程順に示す断面図である。

【0027】この第1の実施形態においては、まず、図1Aに示すように、図示省略したMOCVD装置の反応管内に例えば厚さが450nmのc面サファイア基板1を入れた後、反応管内にキャリアガスとして例えばH₂とN₂との混合ガスを流し、例えば1050℃で20分間熱処理を行うことによりそのc面サファイア基板1の表面をサーマルクリーニングする。次に、基板温度を例えば510℃に下げた後、反応管内にN原料としてのアンモニア(NH₃)およびGa原料としてのトリメチルガリウム(TM₂G、Ga(CH₃)₃)を供給し、c面サファイア基板1上にGaNバッファ層(図示せず)を成長させる。次に、反応管内へのTM₂Gの供給を停止し、NH₃の供給はそのまま続けながら、成長温度を例えば約1000℃まで上昇させた後、反応管内に再びTM₂Gを供給してGaN層2を4μm/h以下の成長速度で成長させる。このGaN層2の厚さは例えば3μmとする。このようにしてMOCVD法により4μm/h以下の成長速度で成長されたGaN層2は、表面荒れやクラックなどの発生が抑えられ結晶性も良好な良質のものである。

【0028】GaN層2の成長に引き続き、反応管内において、例えばジエチルイオウ(DES、S(C₂H₅)₂)を原料としてGaN層2上にS膜(図示せず)を成長させてこのGaN層2の表面を覆う。この後、c面サファイア基板1を反応管から取り出す。ここで、このようにc面サファイア基板1を反応管から取り出す前にGaN層2の表面をS膜で覆っておく理由は、GaN層2の表面が露出した状態でc面サファイア基板1を反応管から取り出して大気にさらすと、GaN層2の表面が汚染されて後にこのGaN層2上にハイドライドVPE法によりGaN層を成長させる際に悪影響を及ぼすおそれがあることから、これを防止するためである。

【0029】次に、c面サファイア基板1をその裏面側

からラッピングすることにより、このc面サファイア基板1の厚さを、次の工程でハイドライドVPE法により成長させるGaN層の厚さ以下にしておく。これは、c面サファイア基板1とこのGaN層との間の熱膨張係数の違いにより、このGaN層に欠陥が生成されたりクラックが発生したりするのを防止するためである。この後、図1Bに示すように、c面サファイア基板1上のGaN層2上に、ハイドライドVPE法により、十分な厚さ(例えば、200μm)のGaN層3をホモエピタキシャル成長させる。

10

【0030】このGaN層3の成長は、具体的には、図2に示すハイドライドVPE装置を用いて次のように行う。すなわち、GaN層2を成長させたc面サファイア基板1を、図2に示すハイドライドVPE装置の石英ガラス製の反応管11内に設置されたサセプタ12上に置く。反応管11の上流部分は仕切り板13により上下二つの部分に分離されており、その上側の部分における仕切り板13上に単体の原料であるGa14を入れたポート15を置く。このポート15が置かれた、反応管11の仕切り板13の上側の部分には、配管16を介してHClガスを供給するとともに、配管17を介してN₂ガスをキャリアガスとして供給することができるようになっている。また、反応管11の仕切り板13の下側の部分には、配管18を介してNH₃ガスを供給するとともに、配管19を介してN₂ガスをキャリアガスとして供給することができるようになっている。ここで、反応管11は、外部に設置されたヒーター20により、その長手方向に所要の温度勾配がつくように加熱しておく。符号21~24はガスの流量制御のためのマスフローコントローラーを示す。

20

30

【0031】GaN層3の成長に先立ち、まず、反応管11内において、c面サファイア基板1を成長温度に加熱することにより、GaN層2の表面のS膜を蒸発させて除去する。このとき、この加熱時にGaN層2からNが脱離するのを防止するために、反応管11内にはNH₃ガスを流しておく。

40

【0032】このようにしてS膜を除去した後、反応管11の仕切り板13の上側の部分にHClガスおよびキャリアガスとしてのN₂ガスを供給するとともに、反応管11の仕切り板13の下側の部分にNH₃ガスおよびキャリアガスとしてのN₂ガスを供給する。このとき、反応管11の仕切り板13の上側の部分においては、HClとGa14との反応によりGaCl₃が生成され、このGaCl₃と反応管11の仕切り板13の下側の部分に供給されたNH₃とがサセプタ12の上方で合流することにより、c面サファイア基板1上のGaN層2上にGaN層3が成長する。このGaN層3の成長速度は、4μm/hよりも大きくかつ200μm/h以下の範囲内で、他に支障のない限りできるだけ大きく選ぶ。このときの典型的な成長条件の一例を挙げると、HCl流量は

50

20 $\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 NH_3 流量は1SLM、 N_2 流量は0.5SLM、ポート15内のGa14の付近の温度は800℃、サセプタ12上に置かれたc面サファイア基板1の部分の温度は980℃である。なお、反応管11内に供給されたガスは、最終的には除害装置に送られて除害処理が行われる。

【0033】次に、このようにしてGaN層3が成長されたc面サファイア基板1を反応管11から取り出した後、図1Cに示すように、例えばCVD法によりGaN層3上に SiO_2 膜4を成膜してこのGaN層3の表面を覆う。

【0034】次に、図1Dに示すように、c面サファイア基板1を例えばウェットエッチング法によりエッチング除去する。このウェットエッチングは、例えば、 H_2PO_4^- 、 $-\text{H}_2\text{SO}_4$ 系のエッチング液（例えば、 H_2PO_4^- 、 $:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$ ）を用いて285℃で行う。さらに、例えばHF系のエッチング液を用いたウェットエッチング法により SiO_2 膜4をエッチング除去する。

【0035】この後、GaN層3の表面を成長表面として用いる場合にはこのGaN層3の表面を、また、GaN層2の表面を成長表面として用いる場合にはこのGaN層2の表面を、気相エッチング法、液相化学エッチング法、機械的化学ポリッシング法などを用いてエッチングまたはポリッシングを行うことにより平坦化するとともに、良質な表面状態とする。

【0036】以上により、図1Eに示すように、MOCVD法により成長された薄いGaN層2とその上にハイドライドVPE法により成長された十分に厚いGaN層3とからなる単結晶のGaN基板が製造される。

【0037】以上のように、この第1の実施形態によれば、c面サファイア基板1上にMOCVD法により4 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下の成長速度で薄いGaN層2を成長させていることにより、GaN層2の表面荒れやクラックの発生が抑えられ、結晶性も良好とすることができる。そして、この良質のGaN層2上にハイドライドVPE法により、4 $\mu\text{m}/\text{h}$ よりも大きくかつ200 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以下の成長速度で、基板の主要部となる十分に厚いGaN層3を成長させていることにより、このGaN層3の表面荒れやクラックの発生を抑え、結晶性も良好なものとする。これによって、その後にc面サファイア基板1を除去することにより、良質のGaN基板を得ることができる。また、このGaN基板の主要部を構成する厚いGaN層3の成長には成長速度が極めて大きいハイドライドVPE法を用いているので、例えば厚さ200 μm のGaN層3を成長させるのに必要な時間は、使用する成長速度にもよるが、例えば数時間程度と短時間で済み、生産性が高い。さらに、このGaN基板は、使用するc面サファイア基板1の径に応じて、例えば2インチ径以上の大面積のものとする。50

【0038】このようにして製造されるGaN基板は、窒化物系III-V族化合物半導体を用いた各種の半導体装置の製造に用いて好適なものである。すなわち、このGaN基板上にMOCVD法などにより窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させることにより、各種の半導体装置を製造することができる。特に、このGaN基板上に窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させて半導体レーザを製造する場合には、これらの窒化物系III-V族化合物半導体層をGaN基板とともに劈開することにより、半導体レーザの共振器端面を容易に形成することができる。さらに、GaN層2、3をn型とすればn型のGaN基板を得ることができ、GaN層2、3をp型とすればp型のGaN基板を得ることができ、これらの場合にはGaN基板の裏面にn型電極またはp型電極を形成することができるという利点を得ることができる。これによって、高信頼性の半導体レーザを高歩留まりで製造することが可能である。

【0039】次に、この発明の第2の実施形態について説明する。

【0040】この第2の実施形態においては、GaN基板の主要部を構成するGaN層3をハイドライドVPE法により成長させるためのハイドライドVPE装置として図3に示すようなものを用いる。その他のことは、第1の実施形態と同様であるので、説明を省略する。

【0041】図3に示すように、このハイドライドVPE装置においては、石英ガラス製の反応管31内に設置されたサセプタ32上に、GaN層2を成長させたc面サファイア基板1が置かれ、また、反応管31の上流部分は仕切り板33により上下二つの部分に分離されている。この場合、Ga原料としては有機金属化合物であるTMG34を用い、このTMG34が入れられたバブラ35内に配管36を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給し、それによるバブリングにより発生するTMGガスを配管37を介して、反応管31の仕切り板33の上側の部分に供給するとともに、配管38を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給する。符号39はバイパス配管を示す。バブラ35から供給されるTMGガスの、配管37とバイパス配管39との間の切り換えは、バルブ40、41の開閉によって行う。さらに、反応管31の仕切り板33の上側の部分には、配管42を介してHClガスを供給するとともに、配管43を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給することができるようにになっている。一方、反応管31の仕切り板33の下側の部分には、配管44を介して NH_3 ガスを供給するとともに、配管45を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給することができるようにになっている。ここで、反応管31は、外部に設置されたヒーター46により、その長手方向に所要の温度勾配がつくように加熱しておく。符号47～52はガスの流量制御のためのマスフローコントローラーを示す。

【0042】この第2の実施形態によっても、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

【0043】次に、この発明の第3の実施形態について説明する。第1の実施形態および第2の実施形態においては、Ga_{1-x}In_xN基板を製造する場合について説明したが、この第3の実施形態においては、Ga_{1-x}In_xN基板（ただし、0<x≤1）を製造する場合について説明する。

【0044】この第3の実施形態においては、まず、図4Aに示すように、第1の実施形態と同様にして、例えばMOCVD法により、c面サファイア基板61上にGa_{1-x}In_xN層62を4μm/h以下の成長速度で成長させる。ここで、このGa_{1-x}In_xN層62において、0<x≤1である。

【0045】Ga_{1-x}In_xN層62の成長に引き続き、MOCVD装置の反応管内において、例えばDESを原料としてGa_{1-x}In_xN層62上にS膜（図示せず）を成長させてこのGa_{1-x}In_xN層62の表面を覆う。この後、c面サファイア基板61を反応管から取り出す。このようにc面サファイア基板61を反応管から取り出す前にGa_{1-x}In_xN層62の表面をS膜で覆っておく理由は、第1の実施形態において、c面サファイア基板61を反応管から取り出す前にGa_{1-x}In_xN層62の表面をS膜で覆っておく理由と同じである。

【0046】次に、c面サファイア基板61をその裏面側からラッピングすることにより、このc面サファイア基板61の厚さを、次の工程でハイドライドVPE法により成長させるGa_{1-x}In_xN層の厚さ以下にしておく。これは、c面サファイア基板61とこのGa_{1-x}In_xN層との間の熱膨張係数の違いにより、このGa_{1-x}In_xN層に欠陥が生成されたりクラックが発生したりするのを防止するためである。この後、図4Bに示すように、c面サファイア基板61上のGa_{1-x}In_xN層62上に、ハイドライドVPE法により、十分な厚さ（例えば、200μm）のGa_{1-x}In_xN層63を成長させる。

【0047】このGa_{1-x}In_xN層63の成長は、具体的には、図5に示すハイドライドVPE装置を用いて次のように行う。すなわち、Ga_{1-x}In_xN層62を成長させたc面サファイア基板61を、図5に示すハイドライドVPE装置の石英ガラス製の反応管71内に設置されたサセプタ72上に置く。反応管71の上流部分は仕切り板73、74により三つの部分に分離されており、その最上段の部分における仕切り板74上に単体の原料であるIn₇₅を入れたポート76を置き、中段の部分における仕切り板73上に単体の原料であるGa₇₇を入れたポート78を置く。ポート76が置かれた、反応管71の仕切り板74の上側の部分には、配管79を介してHClガスを供給するとともに、配管80を介してN₂ガスをキャリアガスとして供給することができ

るようになっている。また、反応管71の仕切り板73と仕切り板74との間の部分には、配管81を介してHClガスを供給するとともに、配管82を介してN₂ガスをキャリアガスとして供給することができるようになっている。さらに、反応管71の最下段の部分には、配管83を介してNH₃ガスを供給するとともに、配管84を介してN₂ガスをキャリアガスとして供給することができるようになっている。ここで、反応管71は、外部に設置されたヒーター85により、その長手方向に所要の温度勾配がつくように加熱しておく。符号86~91はガスの流量制御のためのマスフローコントローラーを示す。

【0048】Ga_{1-x}In_xN層63の成長に先立ち、まず、反応管71内において、c面サファイア基板61を成長温度に加熱することにより、Ga_{1-x}In_xN層62の表面のS膜を蒸発させて除去する。このとき、この加熱時にGa_{1-x}In_xN層62からNが脱離するのを防止するために、反応管71内にはNH₃ガスを流しておく。

【0049】このようにしてS膜を除去した後、反応管71の仕切り板74の上側の部分にHClガスおよびキャリアガスとしてのN₂ガスを供給し、反応管71の仕切り板73と仕切り板74との間の部分にHClガスおよびキャリアガスとしてのN₂ガスを供給し、反応管71の仕切り板73の下側の部分にNH₃ガスおよびキャリアガスとしてのN₂ガスを供給する。このとき、反応管71の仕切り板74の上側の部分においては、HClとIn₇₅との反応によりInClが生成されるとともに、反応管71の仕切り板73と仕切り板74との間の部分においては、HClとGa₇₇との反応によりGaClが生成される。そして、これらのInClおよびGaClと反応管71の仕切り板73の下側の部分に供給されたNH₃とがサセプタ72の上方で合流することにより、c面サファイア基板61上のGa_{1-x}In_xN層62上にGa_{1-x}In_xN層63が成長する。このGa_{1-x}In_xN層63の成長速度は、4μm/hよりも大きくかつ200μm/h以下の範囲内で、他に支障のない限りできるだけ大きく選ぶ。このときの典型的な成長条件の一例を挙げると、HCl流量は20μmol/min、NH₃流量は1SLM、N₂流量は0.5SLM、ポート76内のIn₇₅の付近の温度は750℃、ポート78内のGa₇₇の付近の温度は800℃、サセプタ72上に置かれたc面サファイア基板61の部分の温度は980℃である。なお、反応管71内に供給されたガスは、最終的には除害装置に送られて除害処理が行われる。

【0050】次に、このようにしてGa_{1-x}In_xN層63が成長されたc面サファイア基板61を反応管71から取り出した後、図4Cに示すように、例えばCVD法によりGa_{1-x}In_xN層63上にSiO₂膜64を

成膜してこの $Ga_{1-x}In_x$ N層63の表面を覆う。

【0051】次に、図4Dに示すように、c面サファイア基板61を例えばウェットエッチング法によりエッチング除去する。このウェットエッチングは、例えば、 $H_2PO_4^-$ 、 $-H_2SO_4$ 系のエッチング液（例えば、 $H_2PO_4^-$ 、 $-H_2SO_4$ = 1 : 1）を用いて285℃で行う。さらに、例えばHF系のエッチング液を用いたウェットエッチング法により SiO_2 膜64をエッチング除去する。

【0052】この後、 $Ga_{1-x}In_x$ N層63の表面を成長表面として用いる場合にはこの $Ga_{1-x}In_x$ N層63の表面を、また、 $Ga_{1-x}In_x$ N層62の表面を成長表面として用いる場合にはこの $Ga_{1-x}In_x$ N層62の表面を、気相エッチング法、液相化学エッチング法、機械的化学ポリッシング法などを用いてエッチングまたはポリッシングを行うことにより平坦化するとともに、良質な表面状態とする。

【0053】以上により、図4Eに示すように、MOCVD法により成長された薄い $Ga_{1-x}In_x$ N層62とその上にハイドライドVPE法により成長された十分に厚い $Ga_{1-x}In_x$ N層63とからなる単結晶の $Ga_{1-x}In_x$ N基板が製造される。

【0054】以上のように、この第3の実施形態によれば、c面サファイア基板61上にMOCVD法により4 $\mu m/h$ 以下の成長速度で薄い $Ga_{1-x}In_x$ N層62を成長させていることにより、 $Ga_{1-x}In_x$ N層62の表面荒れやクラックの発生が抑えられ、結晶性も良好とすることができる。そして、この良質の $Ga_{1-x}In_x$ N層62上にハイドライドVPE法により、4 $\mu m/h$ よりも大きくかつ200 $\mu m/h$ 以下の成長速度で、基板の主要部となる十分に厚い $Ga_{1-x}In_x$ N層63を成長させていることにより、この $Ga_{1-x}In_x$ N層63の表面荒れやクラックの発生を抑え、結晶性も良好なものとすることができ、これによって良質の $Ga_{1-x}In_x$ N基板を得ることができる。また、この $Ga_{1-x}In_x$ N基板の主要部を構成する厚い $Ga_{1-x}In_x$ N層63の成長には成長速度が極めて大きいハイドライドVPE法を用いているので、例えば厚さ200 μm の $Ga_{1-x}In_x$ N基板を得るのに必要な時間は、使用する成長速度にもよるが、例えば数時間程度と短時間で済み、生産性が高い。さらに、この $Ga_{1-x}In_x$ N基板は、使用するc面サファイア基板61の径に応じて、例えば2インチ径以上の大面積のものとすることができる。

【0055】このようにして製造される $Ga_{1-x}In_x$ N基板は、窒化物系III-V族化合物半導体を用いた各種の半導体装置の製造に用いて好適なものである。すなわち、この $Ga_{1-x}In_x$ N基板上にMOCVD法などにより窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させることにより、各種の半導体装置を製造することがで

きる。特に、この $Ga_{1-x}In_x$ N基板上に窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させて半導体レーザを製造する場合には、これらの窒化物系III-V族化合物半導体層を $Ga_{1-x}In_x$ N基板とともに劈開することにより、半導体レーザの共振器端面を容易に形成することができる。さらに、 $Ga_{1-x}In_x$ N層62、63をn型とすればn型の $Ga_{1-x}In_x$ N基板を得ることができ、 $Ga_{1-x}In_x$ N層62、63をp型とすればp型の $Ga_{1-x}In_x$ N基板を得ることができ、これらの場合には $Ga_{1-x}In_x$ N基板の裏面にn型電極またはp型電極を形成することができるという利点を得ることができる。これによって、高信頼性の半導体レーザを高歩留まりで製造することが可能である。

【0056】次に、この発明の第4の実施形態について説明する。第1の実施形態および第2の実施形態においてはGaN基板を製造する場合について説明し、第3の実施形態においては $Ga_{1-x}In_x$ N基板を製造する場合について説明したが、この第4の実施形態においては、より一般的に、 $B_wAl_xGa_yIn_zN$ （ただし、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ ）基板を製造する場合について説明する。

【0057】この第4の実施形態においては、まず、図6Aに示すように、第1の実施形態と同様にして、例えばMOCVD法により、c面サファイア基板101上に $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102を成長させる。ただし、この $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102において、 $0 \leq w \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $w+x+y+z=1$ である。

【0058】 $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102の成長に引き続き、MOCVD装置の反応管内において、例えばDESを原料として $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102上にS膜（図示せず）を成長させてこの $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102の表面を覆う。この後、c面サファイア基板101を反応管から取り出す。このようにc面サファイア基板101を反応管から取り出す前に $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102の表面をS膜で覆っておく理由は、第1の実施形態において、c面サファイア基板1を反応管から取り出す前にGa層2の表面をS膜で覆っておく理由と同じである。

【0059】次に、c面サファイア基板101をその裏面側からラッピングすることにより、このc面サファイア基板101の厚さを、次の工程でハイドライドVPE法により成長させる $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層の厚さ以下にしておく。これは、c面サファイア基板101とこの $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層との間の熱膨張係数の差に起因して、この $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層に欠陥が生成されたりクラックが発生したりするのを防止するためである。この後、図6Bに示すように、c面サファイア基板101上の $B_wAl_xGa_yIn_zN$ 層102

上に、ハイドライドVPE法により、十分な厚さ(例えば、 $200\mu\text{m}$)のB、Al、Ga、In、N層103を成長させる。

【0060】このB、Al、Ga、In、N層103の成長は、具体的には、図7に示すハイドライドVPE装置を用いて次のように行う。すなわち、B、Al、Ga、In、N層102を成長させたc面サファイア基板101を、図7に示すハイドライドVPE装置の石英ガラス製の反応管111内に設置されたサセプタ112上に置く。反応管111の上流部分は仕切り板113、114、115、116により五つの部分に分離されている。この場合、B原料としては有機金属化合物であるトリエチルホウ素(TEB、 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)117を用い、Al原料としては有機金属化合物であるトリメチルアルミニウム(TMA、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)118を用いる。そして、TEB117が入れられたバブラ119内に配管120を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給し、それによるバブリングにより発生するTEBガスを配管121を介して、反応管111の仕切り板116の上側の部分に供給する。この反応管111の仕切り板116の上側の部分にはさらに、配管122を介してHClガスを供給する。また、TMA118が入れられたバブラ120内に配管123を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給し、それによるバブリングにより発生するTMAガスを配管124を介して、反応管111の仕切り板115と仕切り板116との間の部分に供給する。符号125、126はバイパス配管を示す。ここで、バブラ119から供給されるTEBガスの、配管121とバイパス配管125との間の切り換えは、バルブ127、128の開閉によって行う。また、バブラ120から供給されるTMAガスバイパス配管126との間の切り換えは、バルブ129、130の開閉によって行う。反応管111の仕切り板114と仕切り板115との間の部分における仕切り板114上には単体の原料であるIn131を入れたポート132を置く。このポート132が置かれた、反応管111の仕切り板114と仕切り板115との間の部分には、配管133を介してHClガスを供給するとともに、配管134を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給することができるようにしている。また、反応管111の仕切り板113と仕切り板114との間の部分における仕切り板113上には単体の原料であるGa135を入れたポート136を置く。このポート136が置かれた、反応管111の仕切り板113と仕切り板114との間の部分には、配管137を介してHClガスを供給するとともに、配管138を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給することができるようにしている。さらに、反応管111の仕切り板113の下側の部分には、配管139を介して NH_3 ガスを供給するとともに、配管140を介して N_2 ガスをキャリアガスとして供給することが

できるようになっている。ここで、反応管111は、外部に設置されたヒーター141により、その長手方向に所要の温度勾配がつくように加熱しておく。符号142~151はガスの流量制御のためのマスフローコントローラーを示す。

【0061】B、Al、Ga、In、N層103の成長に先立ち、まず、反応管111内において、c面サファイア基板101を成長温度に加熱することにより、B、Al、Ga、In、N層102の表面のS膜を蒸発させて除去する。このとき、この加熱時にB、Al、Ga、In、N層62からNが脱離するのを防止するために、反応管111内には NH_3 ガスを流しておく。

【0062】このようにしてS膜を除去した後、反応管111の仕切り板116の上側の部分にTEBガスおよびHClガスを供給し、反応管111の仕切り板115と仕切り板116との間の部分にTMAガスおよびHClガスを供給し、反応管111の仕切り板114と仕切り板115との間の部分にHClガスおよびキャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、反応管111の仕切り板113と仕切り板114との間の部分にHClガスおよびキャリアガスとしての N_2 ガスを供給し、反応管111の仕切り板113の下側の部分に NH_3 ガスおよびキャリアガスとしての N_2 ガスを供給する。このとき、反応管111の仕切り板114と仕切り板115との間の部分においては、HClとIn131との反応によりInClが生成されるとともに、反応管111の仕切り板113と仕切り板114との間の部分においては、HClとGa135との反応によりGaClが生成される。そして、これらのInClおよびGaClと、反応管111の仕切り板116の上側の部分に供給されたTEBガスと、反応管111の仕切り板115と仕切り板116との間の部分に供給されたTMAガスと、反応管111の仕切り板113の下側の部分に供給された NH_3 とがサセプタ112の上方で合流することにより、c面サファイア基板101上のB、Al、Ga、In、N層102上にB、Al、Ga、In、N層103が成長する。このB、Al、Ga、In、N層103の成長速度は、 $4\mu\text{m}/\text{h}$ よりも大きくかつ $200\mu\text{m}/\text{h}$ 以下の範囲内で、他に支障のない限りできるだけ大きく選ぶ。このときの典型的な成長条件の一例を挙げると、TEB流量は $40\mu\text{mol}/\text{min}$ 、TMA流量は $50\mu\text{mol}/\text{min}$ 、HCl流量は $20\mu\text{mol}/\text{min}$ 、 NH_3 流量は1SLM、 N_2 流量は0.5SLM、ポート132内のIn131の付近の温度は 750°C 、ポート136内のGa135の付近の温度は 800°C 、サセプタ112上に置かれたc面サファイア基板101の部分の温度は 980°C である。

【0063】次に、このようにしてB、Al、Ga、In、N層103が成長されたc面サファイア基板101を反応管111から取り出した後、図6Cに示すよう

に、例えばCVD法によりB、Al、Ga、In、N層103上にSiO₂膜104を成膜してこのB、Al、Ga、In、N層104の表面を覆う。

【0064】次に、図6Dに示すように、c面サファイア基板101を例えばウェットエッチング法によりエッチング除去する。このウェットエッチングは、例えば、H₃PO₄、-H₂SO₄系のエッチング液（例えば、H₃PO₄：H₂SO₄=1：1）を用いて285℃で行う。この後、例えばHF系のエッチング液を用いたウェットエッチング法によりSiO₂膜104をエッチング除去する。

【0065】この後、B、Al、Ga、In、N層103の表面を成長表面として用いる場合にはこのB、Al、Ga、In、N層103の表面を、また、B、Al、Ga、In、N層102の表面を成長表面として用いる場合にはこのB、Al、Ga、In、N層102の表面を、気相エッチング法、液相化学エッチング法、機械的化学ポリッシング法などを用いてエッチングまたはポリッシングを行うことにより平坦化するとともに、良質な表面状態とする。

【0066】以上により、図6Eに示すように、MOCVD法により成長された薄いB、Al、Ga、In、N層102とその上にハイドライドVPE法により成長された十分に厚いB、Al、Ga、In、N層103とからなる単結晶のB、Al、Ga、In、N基板が製造される。

【0067】以上のように、この第4の実施形態によれば、c面サファイア基板101上にMOCVD法により4μm/h以下の成長速度で薄いB、Al、Ga、In、N層102を成長させていることにより、B、Al、Ga、In、N層102の表面荒れやクラックの発生が抑えられ、結晶性も良好とすることができる。そして、この良質のB、Al、Ga、In、N層102上にハイドライドVPE法により基板の主要部となる十分に厚いB、Al、Ga、In、N層103を成長させていることにより、このB、Al、Ga、In、N層103の表面荒れやクラックの発生を抑え、結晶性も良好なものとすることができ、これによって良質のB、Al、Ga、In、N基板を得ることができる。また、このB、Al、Ga、In、N基板の主要部を構成する厚いB、Al、Ga、In、N層103の成長には成長速度が極めて大きいハイドライドVPE法を用いているので、例えば厚さ200μmのGa N基板を得るのに必要な時間は、使用する成長速度にもよるが、例えば数時間程度と短時間で済み、生産性が高い。さらに、このB、Al、Ga、In、N基板は、使用するc面サファイア基板101の径に応じて、例えば2インチ径以上の大面積のものとすることができる。

【0068】このようにして製造されるB、Al、Ga、In、N基板は、窒化物系III-V族化合物半導体

を用いた各種の半導体装置の製造に用いて好適なものである。すなわち、このB、Al、Ga、In、N基板上にMOCVD法などにより窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させることにより、各種の半導体装置を製造することができる。特に、このB、Al、Ga、In、N基板上に窒化物系III-V族化合物半導体層を成長させて半導体レーザを製造する場合には、これらの窒化物系III-V族化合物半導体層をB、Al、Ga、In、N基板とともに劈開することにより、半導体レーザの共振器端面を容易に形成することができる。さらに、B、Al、Ga、In、N層102、103をn型とすればn型のB、Al、Ga、In、N基板を得ることができ、B、Al、Ga、In、N層102、103をp型とすればp型のB、Al、Ga、In、N基板を得ることができ、これらの場合にはB、Al、Ga、In、N基板の裏面にn型電極またはp型電極を形成することができるという利点を得ることができる。これによって、高信頼性の半導体レーザを高歩留まりで製造することが可能である。

20 【0069】以上、この発明の実施形態について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0070】例えば、上述の第1～第4の実施形態において挙げた数値、基板および原料ガスはあくまでも例に過ぎず、必要に応じて異なる数値、基板および原料ガスを用いてもよい。具体的には、c面サファイア基板1、61、101の代わりに、他の面方位のサファイア基板を用いてもよいことは勿論、SiC基板やMgAl₂O₄基板などを用いてもよい。また、Ga原料としては、TMGの代わりにTEGを用いてもよい。

30 【0071】また、上述の第1の実施形態においては、c面サファイア基板1上にGa N層2を成長させた後にc面サファイア基板1をその裏面側からラッピングすることによりc面サファイア基板1をその後にハイドライドVPE法により成長される厚いGa N層3よりも薄くしているが、最初からGa N層3よりも薄いc面サファイア基板1を用い、その上にGa N層2およびGa N層3を成長させるようにしてもよい。第3および第4の実施形態においても同様である。

40 【0072】また、上述の第1の実施形態におけるGa N層2、第2の実施形態におけるGa_{1-x}In_xN層62および第3の実施形態におけるB、Al、Ga、In、N層102の成長には、MBE法を用いてもよい。また、保護膜としてのSiO₂膜4、64、104の代わりに、例えばプラズマCVD法などにより成膜されたSi N膜などを用いてもよい。

【0073】さらに、上述の第1の実施形態においては、Ga N層2の表面を覆うためのS膜はMOCVD法により成長させているが、このS膜は、Ga N層2を成

長させたc面サファイア基板1を硫化アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$) 中に適当な時間、例えば1分間程度浸すことにより形成することも可能である。この場合、S膜を形成した後は純水で洗浄し、その後 N_2 ブローを行うことにより乾燥させる。第3の実施形態において $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$ N層62の表面を覆うためのS膜についても、第4の実施形態において $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層102の表面を覆うためのS膜についても、同様である。

【0074】さらに、場合によっては、第1の実施形態において、MOCVD装置の反応管内でS膜を形成しないでc面サファイア基板1を取り出し、ハイドライドVPE装置の反応管内で例えば成長温度に加熱することにより表面をサーマルクリーニングするだけで清浄表面を得ることができることもある。

【0075】さらに、キャリアガスとしては、 N_2 以外の不活性ガスを用いてもよく、必要に応じて水素を含むものであってもよい。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、基板上に第1の気相成長法により第1の所定の成長速度で第1の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層を成長させる工程と、第1の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層上に第2の気相成長法により第1の所定の成長速度よりも大きい第2の所定の成長速度で第2の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層を成長させる工程とを有することにより、これらの第1の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層および第2の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層を表面荒れやクラックがなく結晶性も良好な良質のものとすることができる。また、第2の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層を短時間で十分な厚さに成長させることができる。そして、この後、これらの第1*

*の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層および第2の $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層の成長に用いた基板を除去することにより、 $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N基板、具体的には例えば GaN 基板などを高い生産性で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1の実施形態による GaN 基板の製造方法を説明するための断面図である。

【図2】この発明の第1の実施形態による GaN 基板の製造に用いるハイドライドVPE装置の一例を示す略線図である。

【図3】この発明の第2の実施形態による GaN 基板の製造に用いるハイドライドVPE装置の一例を示す略線図である。

【図4】この発明の第3の実施形態による $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$ N基板の製造方法を説明するための断面図である。

【図5】この発明の第3の実施形態による $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$ N基板の製造に用いるハイドライドVPE装置の一例を示す略線図である。

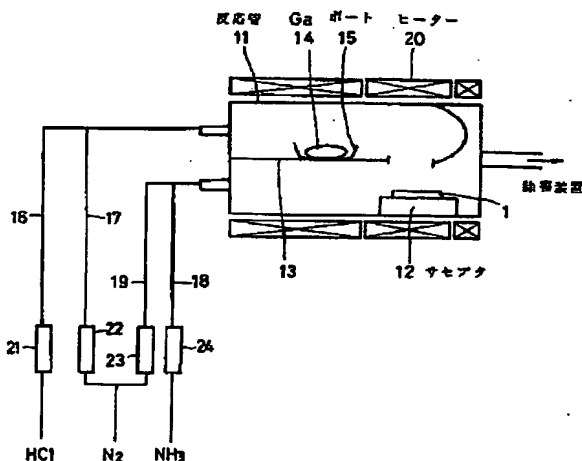
【図6】この発明の第4の実施形態による $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N基板の製造方法を説明するための断面図である。

【図7】この発明の第4の実施形態による $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N基板の製造に用いるハイドライドVPE装置の一例を示す略線図である。

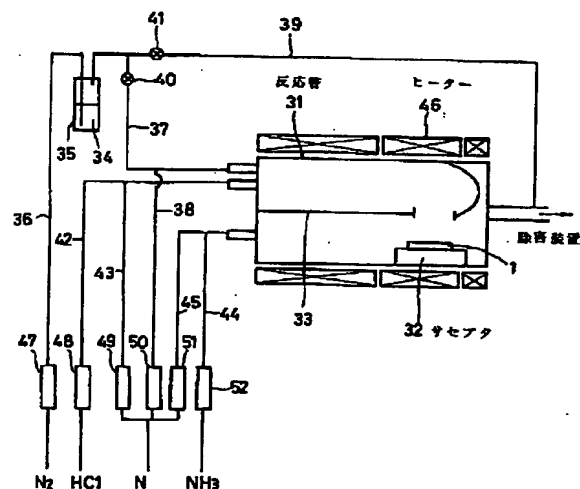
【符号の説明】

1、61、101・・・c面サファイア基板、2、3・・・ GaN 層、4、64、104・・・ SiO_2 膜、11、71、111・・・反応管、62、63・・・ $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x$ N層、102、103・・・ $\text{B}_x\text{Al}_y\text{Ga}_z\text{In}_w$ N層

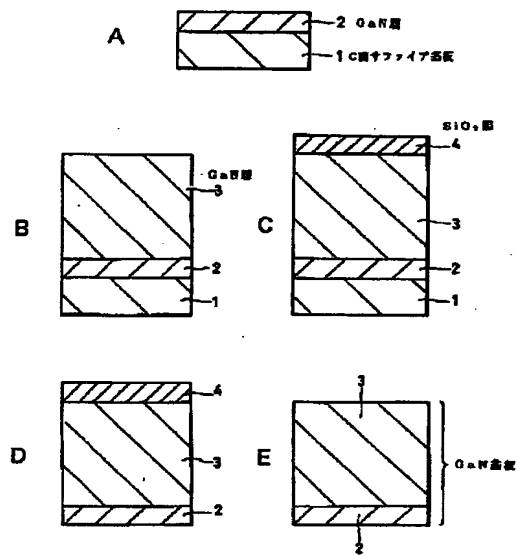
【図2】



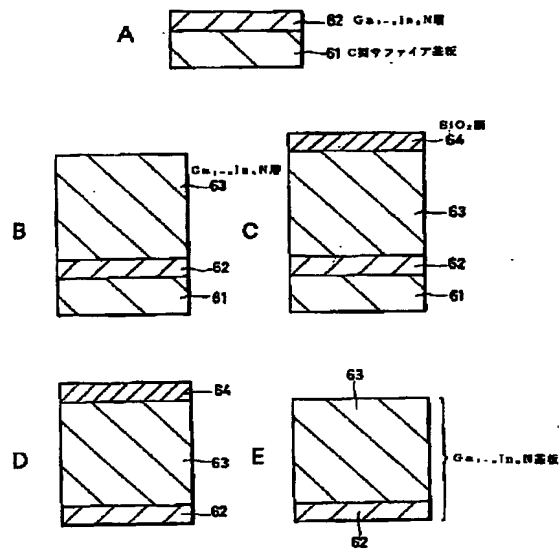
【図3】



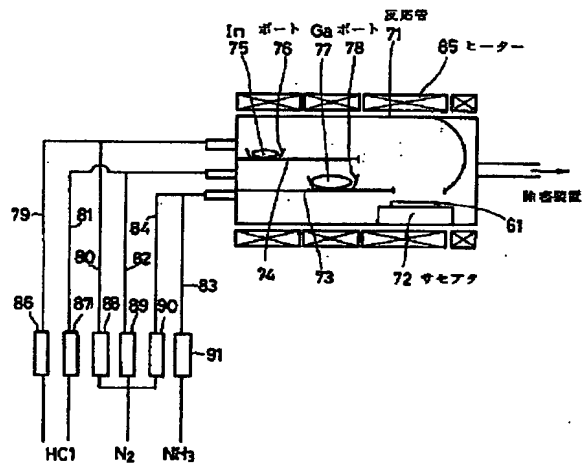
【図1】



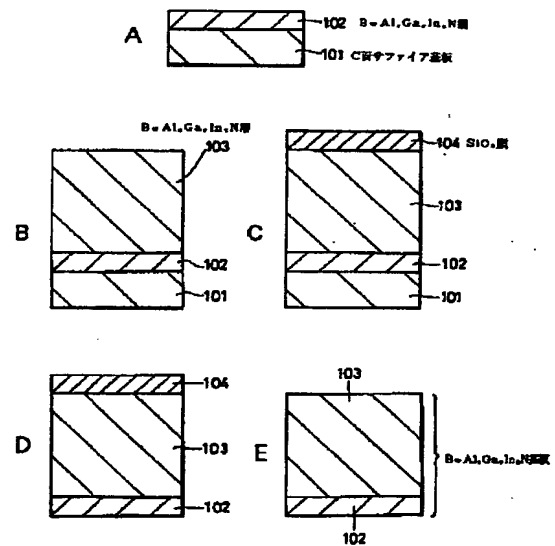
【図4】



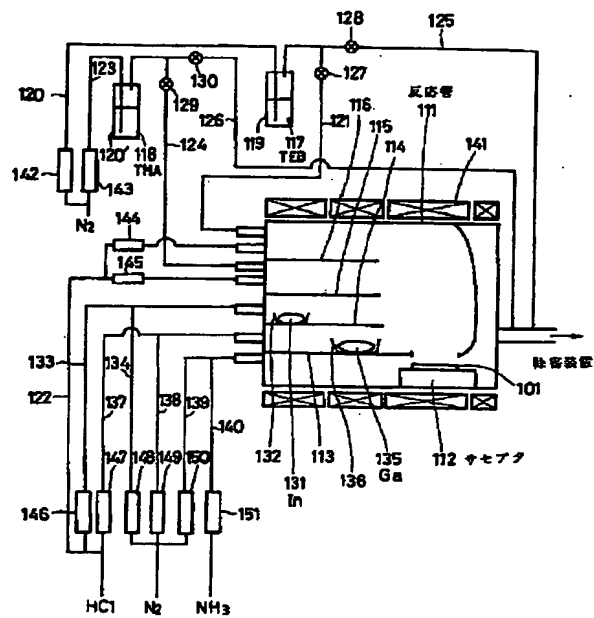
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 富岡 聡
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

Fターム(参考) 5F045 AA03 AA04 AA05 AB09 AB14
AC08 AC12 AF02 AF09 BB09
CA11 DA53